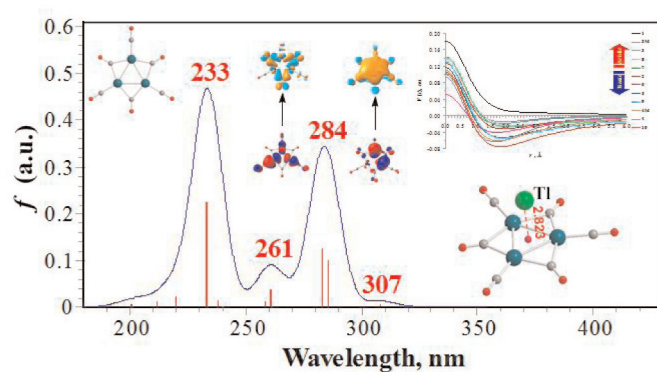




ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΚΒΑΝΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ
ΚΑΙ ΤΩΝ ΦΩΤΟΦΥΣΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ
CLUSTERS ΤΟΥ d ΚΑΙ f ΤΟΜΕΑ



Γεώργιος Ν. Γκέκας

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2013

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα Ν. 5343/32, Άρθρο 202, παράγραφος 2»

Ημερομηνία αίτησης του κ. Γκέκα Γεώργιου: 05/05/2009

Ορισμός Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής από τη Γ. Σ. Ε. Σ.: 744/8-5-2009

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων:

Επίκ. Καθηγητής Α. Κ. Τσίπης

Μέλη:

Καθηγήτρια Μ. Λουλούδη

Αν. Καθηγητής Σ. Χατζηκακού

Ημερομηνίου Ορισμού Θέματος:

Θέμα: «ΚΒΑΝΤΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΦΩΤΟΦΥΣΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ CLUSTERS ΤΟΥ d ΚΑΙ f ΤΟΜΕΑ»

ΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ. Σ. Ε. Σ.:

24/05/2013

1. Καθηγήτρια Α. Μυλωνά
2. Καθηγητής κ. Θ. Καμπανός
3. Καθηγήτρια Μ. Λουλούδη
4. Αναπληρωτής Καθηγητής Σ. Χατζηκακού
5. Επίκουρος Καθηγητής κ. Α. Τσίπης
6. Επίκουρος Καθηγητή Γ. Μαλανδρίνος
7. Λέκτορας κ. Λαζαρίδης

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό «Άριστα» στις 2/7/2013

**Ο Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας
Τσίκαρης Βασίλειος, Καθηγητής**

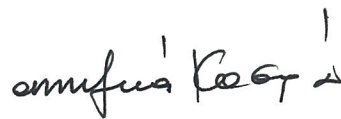
**Η Γραμματέας του Τμήματος
Ελένη Αδαμαντίου**

**ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΓΙΑ ΤΟΝ
ΥΠΟΨΗΦΙΟ ΔΙΔΑΚΤΟΡΑ κ. ΓΕΩΡΓΙΟ ΓΚΕΚΑ**

Η επταμελής εξεταστική επιτροπή που ορίστηκε από τη Γ.Σ.Ε.Σ. του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για την κρίση της διδακτορικής διατριβής του υποψήφιου διδάκτορα Γεώργιου Γκέκα συνήλθε σε συνεδρίαση την Τρίτη 2-07-2013 στην αίθουσα Χ2-097 του τμήματος Χημείας του Π. Ι. και αφού παρακολούθησε την υποστήριξη της διατριβής με τίτλο *“Κβαντοχημική μελέτη της χημικής δραστηρότητας και των φωτοφυσικών ιδιοτήτων μεταλλικών clusters του d και f τομέα”* που παρουσίασε ο υποψήφιος, προέβη σε εξέτασή του, τόσο σε θέματα που αφορούσαν την διατριβή, όσο και σε γενικότερα θέματα Ανόργανης Χημείας. Μετά από εισήγηση του επιβλέποντα καθηγητή κ. Αθανασίου Κ. Τσίπη, η οποία επισυνάπτεται, ακολούθησε ψηφοφορία κατά την οποία τα μέλη της επιτροπής ψήφισαν ως εξής:

Καθηγητής Α. Μυλωνά - Κοσμά

Συμφωνώ με την εισήγηση του επιβλέποντα και ψηφίζω θετικά



Καθηγητής Θ. Καμπανός

Συμφωνώ με την εισήγηση του επιβλέποντα και ψηφίζω θετικά



Καθηγήτρια Μ. Λουλούδη

Συμφωνώ με την εισήγηση του επιβλέποντα και ψηφίζω θετικά



Αν. Καθηγητής Σ. Χατζηκακού

Συμφωνώ με την εισήγηση του επιβλέποντα και ψηφίζω θετικά



Επ. Καθηγητής Γ. Μαλανδρίνος

Συμφωνώ με την εισήγηση του επιβλέποντα και ψηφίζω θετικά



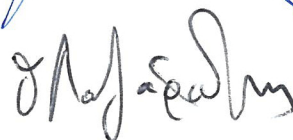
Επ. Καθηγητής Α. Τσίπης

Συμφωνώ με την εισήγηση του επιβλέποντα και ψηφίζω θετικά



Λέκτορας Θ. Λαζαρίδης

Συμφωνώ με την εισήγηση του επιβλέποντα και ψηφίζω θετικά



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	5
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	6
SUMMARY	10
ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	14
1.1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ	15
1.1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	15
1.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗΣ ΔΟΜΗΣ	16
1.2.1. Βασικές αρχές και ορολογία των ab initio μεθόδων	16
Προσέγγιση Born-Oppenheimer (BO)	17
Προσέγγιση Hartree-Fock (HF)	17
Προσέγγιση του συνόλου βάσης	18
Συσχετισμένα ή μετα-HF (post-HF) μοντέλα	21
Παραλλακτικές μέθοδοι ή μέθοδοι μεταβολών	22
Διαταρακτικές μέθοδοι ή μέθοδοι διαταραχών	23
1.2.2. Βασικές αρχές και ορολογία των ημι-εμπειρικών μεθόδων	24
1.2.3. Βασικές αρχές και ορολογία των μεθόδων του συναρτησιακού πυκνότητας (μέθοδοι DFT)	24
1.3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ	28
1.3.1. Πρόβλεψη των ενεργειών ενεργοποίησης και των μονοπατιών μιας αντίδρασης	28
1.3.2. Πληθυσμιακή ανάλυση. Ατομικά φορτία, Τάξεις δεσμών, Διπολικές και Πολυπολικές ροπές	30
Πληθυσμιακή ανάλυση κατά Mulliken	30
Πληθυσμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών	31
Διπολικές και Πολυπολικές ροπές	32
Μοριακά Ηλεκτροστατικά Δυναμικά (MEP)	32
Πολωσιμότητες και Υπερπολωσιμότητες	33
1.3.3. Χρονο-εξαρτώμενοι υπολογισμοί DFT (TD-DFT)	34
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	37
1.4. ΤΡΙΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΩΣ ΔΟΜΙΚΕΣ ΜΟΝΑΔΕΣ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΠΛΕΙΑΔΩΝ (CLUSTERS)	41

	2
1.4.1. Pt₃-CLUSTERS ΤΟΥ ΤΥΠΟΥ (3:3:3)	41
Τα clusters Pt ₃ του τύπου (3:3:3) ως «δότες ηλεκτρονίων»	43
Τα clusters Pt ₃ του τύπου (3:3:3) ως «δέκτες ηλεκτρονίων»	45
Τα clusters Chini	47
1.4.2. Pt₃Tl ΚΑΙ Pt₃TlPt₃ CLUSTERS	50
1.5. «ΓΥΜΝΑ» Pt₃-CLUSTERS ΩΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΣΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ CO	52
1.6. ΥΔΡΙΔΙΑ ΟΡΓΑΝΟΛΑΝΘΑΝΙΔΙΩΝ	56
1.6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	56
1.6.2. ΜΟΝΟΠΥΡΗΝΙΚΑ ΚΑΙ ΠΟΛΥΠΥΡΗΝΙΚΑ ΣΥΜΠΛΟΚΑ ΤΟΥ ΛΑΝΘΑΝΙΟΥ	58
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	63
1.7. ΜΑΓΝΗΤΟΤΡΟΠΙΚΟΤΗΤΑ (ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ)	68
1.7.1. Η έννοια της αρωματικότητας	68
1.7.2. Δείκτες της αρωματικότητας	68
Μαγνητικά κριτήρια της αρωματικότητας	69
Ηλεκτρονικά κριτήρια της αρωματικότητας	74
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	77
2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	79
2.1. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΑ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΑ – ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	80
2.1.1. Υπολογιστικά πρωτόκολλα που εφαρμόστηκαν για τη μελέτη των clusters Pt ₃ (3:3:3), Pt ₃ Tl και Pt ₃ TlPt ₃	80
2.1.2. Υπολογιστικά πρωτόκολλα που εφαρμόστηκαν για τη μελέτη της νανοκαταλυτικής οξείδωσης του CO από το ανιονικό τριγωνικό cluster [c-Pt ₃] ⁻	82
2.1.3. Υπολογιστικά πρωτόκολλα που εφαρμόστηκαν για τη μελέτη των clusters λανθανιδίων	82
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	84
3 ΠΑΡΑΘΕΣΗ & ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	87
3.1. ΔΕΣΜΙΚΕΣ, ΦΩΤΟΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΡΙΓΩΝΙΚΩΝ CLUSTERS ΤΟΥ Pt(0) ΚΑΙ ΤΩΝ «ΗΜΙ-ΣΑΝΤΟΥΙΤΣ» ΑΥΤΩΝ ΜΕ Tl(I)	88
3.1.1. Γεωμετρική δομή των τριγωνικών clusters Pt ₃ (μ ₂ -L) ₃ (L') ₃	88
3.1.2 Γεωμετρική δομή των clusters [Pt ₃ (μ ₂ -L) ₃ (L') ₃ (μ ₃ -Tl)] ⁺ τύπου “ημι-σαντουιτς”	91
3.1.3 Γεωμετρική δομή των ανόργανων θαλλιοκενίων {[Pt ₃ (μ ₂ -L) ₃ (L') ₃] ₂ (μ ₆ -Tl)} ⁺	94

3.2. ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ LOL (LOCALIZED ORBITAL LOCATOR), RDG (REDUCED DENSITY GRADIENT) ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΡΙΓΩΝΙΚΩΝ CLUSTERS ΤΟΥ $Pt(0)$ ΚΑΙ ΤΩΝ CLUSTERS “ΑΝΟΙΧΤΟΥ ΜΕΤΩΠΟΥ” ΚΑΙ “ΚΛΕΙΣΤΟΥ ΜΕΤΩΠΟΥ” ΑΥΤΩΝ ΜΕ $Tl(I)$	97
3.2.1 Συνάρτηση LOL των τριγωνικών clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$	97
3.2.2 Συνάρτηση LOL των clusters $[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)]^+$ και $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)\}^+$	99
3.2.3 Συνάρτηση RDG των clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)\}^+$	102
3.2.4 Πληθυσμιακή ανάλυση των τριγωνικών clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$	103
3.2.5 Πληθυσμιακή ανάλυση των clusters $[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)]^+$	106
3.2.6 Πληθυσμιακή ανάλυση clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)\}^+$	110
3.2.7 Ανάλυση των αλληλεπιδράσεων $Tl(I) \cdots c-Pt_3$ με τη μέθοδο της ανάλυσης κατάτμησης φορτίου, CDA	111
3.2.8 Ανάλυση των αλληλεπιδράσεων $Tl(I) \cdots c-Pt_3$ με τη μέθοδο της ανάλυσης κατάτμησης ενέργειας, EDA	114
3.2.9 Αιτιολόγηση των αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ του κατιόντος $Tl(I)$ και των $\{3:3:3\}$ τριπυρηνικών clusters του Pt στα clusters $[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)]^+$ και $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)\}^+$	118
3.3. ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΑΠΟΚΡΙΣΗ (ΜΑΓΝΗΤΟΤΡΟΠΙΚΟΤΗΤΑ) ΤΩΝ ΤΡΙΓΩΝΙΚΩΝ CLUSTERS ΤΟΥ $Pt(0)$ ΚΑΙ ΤΩΝ CLUSTERS “ΑΝΟΙΧΤΟΥ ΜΕΤΩΠΟΥ” ΚΑΙ “ΚΛΕΙΣΤΟΥ ΜΕΤΩΠΟΥ” ΑΥΤΩΝ ΜΕ $Tl(I)$	125
3.3.1 Μαγνητική απόκριση των τριγωνικών clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$	125
3.4. ΦΩΤΟΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΤΡΙΓΩΝΙΚΩΝ CLUSTERS ΤΟΥ $Pt(0)$ ΚΑΙ ΤΩΝ CLUSTERS “ΑΝΟΙΧΤΟΥ ΜΕΤΩΠΟΥ” ΚΑΙ “ΚΛΕΙΣΤΟΥ ΜΕΤΩΠΟΥ” ΑΥΤΩΝ ΜΕ $Tl(I)$	131
3.4.1 Φάσματα απορρόφησης UV-Vis των τριγωνικών clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$	131
3.4.2 Φάσματα απορρόφησης UV-Vis των clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)^+$	139
3.4.3 Σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης UV-Vis των τριγωνικών clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$ και των clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)^+$	149
3.4.4 Μελέτη των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων των φασμάτων απορρόφησης των τριγωνικών clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$ και των clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)^+$ με τη μέθοδο της ανάλυσης φυσικών τροχιακών μετάπτωσης, NTO	150
3.4.5 Φάσματα UV-Vis των clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)\}^+$	154

3.4.6 Φωσφορισμός των clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$ και $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)^+$	163
3.4.7 Φωσφορισμός των clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)\}^+$	177
3.5 ΜΕΛΕΤΗ ΠΤΘΑΝΩΝ ΕΦΑΡΜΟΤΩΝ ΤΩΝ ΜΕΛΕΤΟΥΜΕΝΩΝ CLUSTERS	
ΣΕ ΜΟΡΙΑΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ	183
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	187
3.6 NANOKΑΤΑΛΥΤΙΚΗ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ CO ΜΕ ΚΑΤΑΛΥΤΗ ΤΟ ΑΝΙΟΝΙΚΟ	
ΤΡΙΓΩΝΙΚΟ CLUSTER $[c-Pt_3]^-$	188
3.6.1 Σταθερότητα των τριμεταλλικών clusters του λευκοχρόσου	188
3.6.2 Οξειδωση του μονοξειδίου του άνθρακα, CO από το τριμεταλλικό cluster $[c-Pt_3]^-$	189
Αλληλεπίδραση του O_2 με το ανιονικό τριμεταλλικό cluster $[c-Pt_3]^-$	189
Δέσμευση του CO από την ένωση $[(\kappa^2-O-O)Pt_3]^-$	192
Αποβολή διοξειδίου του άνθρακα CO_2	193
3.7 — $\dot{w}$ — $\ddot{w}\ddot{w}\ddot{w}$ CLUSTERS $\dot{w}\ddot{w}\ddot{w}\ddot{w}\ddot{w}\ddot{w}$	196
3.7.1 Γεωμετρική δομή των τριγωνικών clusters $[c-La_3(\mu_2-H)_3(\eta^5-Cp)_3]^{+/0/-}$	196
3.7.2 Γεωμετρική δομή των τριγωνικών clusters $[c-Lu_3(\mu_2-H)_3(\eta^5-Cp)_3]^{+/0/-}$	198
3.7.3 Μαγνητοτροπικότητα των τριγωνικών clusters $[c-La_3(\mu_2-H)_3(\eta^5-Cp)_3]^{+/0/-}$	200
3.7.4 Μαγνητοτροπικότητα των τριγωνικών clusters $[c-Lu_3(\mu_2-H)_3(\eta^5-Cp)_3]^{+/0/-}$	201
3.7.5 Δεσμικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των clusters $[c-La_3(\mu_2-H)_3(\eta^5-Cp)_3]^{+/0/-}$	202
3.7.6 Δεσμικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των clusters $[c-Lu_3(\mu_2-H)_3(\eta^5-Cp)_3]^{+/0/-}$	204
3.7.7 Πρωτοποριακές αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης υδραλογόνων συγχρόνως και στα τρία μεταλλικά κέντρα των τριγωνικών clusters $[c-La_3(\mu_2-H)_3(\eta^5-Cp)_3]^-$	206
3.7.8 Πρωτοποριακές αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης υδραλογόνων συγχρόνως σε δύο από τα τρία μεταλλικά κέντρα των clusters $[c-Lu_3(\mu_2-H)_3(\eta^5-Cp)_3]^-$	209
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	212
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	213
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	216

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κατά το χρονικό διάστημα 2009-2012 υπό την επίβλεψη του επίκουρου καθηγητή κ. Αθανάσιου Κ. Τσίπη. Μέλη της τριμελούς επιτροπής ορίστηκαν η καθηγήτρια κ. Μαρία Λουλούδη και ο αναπληρωτής καθηγητής κ. Σωτήρης Χατζηακίου. Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή για την συνεχή επιστημονική καθοδήγηση και στήριξη χωρίς την οποία δε θα ήταν δυνατή η ολοκλήρωση της διατριβής. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια κ. Μαρία Λουλούδη και τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Σωτήρη Χατζηακίου για τις εποικοδομητικές συζητήσεις και τις εύστοχες παρατηρήσεις τους κατά την εκπόνηση της διατριβής. Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου για την ηθική υποστήριξη που μου προσέφερε σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή παρουσιάζονται και αναλύονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από:

- (i) τη μελέτη της μοριακής και ηλεκτρονικής δομής, της σταθερότητας, των δεσμικών χαρακτηριστικών, της μαγνητοτροπικότητας και των φασματοσκοπικών ιδιοτήτων τριγωνικών τριπυρηνικών clusters του λευκοχρύσου, με το γενικό τύπο $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$, και των ενώσεων τους τύπου «μισού-σάντουιτς» $[(\mu_3-Tl)Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]^+$ ($L = CO, SnR_2, SnH_2, SiR_2, SiH_2, CH_3CN, PH_2, C_6F_5, SO_2$ or HCN and $L' = CO, PH_3, CH_3CN, C_6F_5, HCN$) με τη βοήθεια υπολογισμών της θεωρίας συναρτησιακής πυκνότητας (DFT). Βρέθηκε ότι οι βελτιστοποιημένες διαμεταλλικές αποστάσεις Pt-Pt στα clusters αυτά είναι πολύ μικρότερες από το άθροισμα των ακτίνων van der Waals των ατόμων του Pt (3.44 Å). Τα τριγωνικά clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$ παγιδεύουν ένα κατιόν θαλίου(I) και σχηματίζουν σταθερά ανόργανα μεταλλοκένια τύπου «μισού-σάντουιτς». Οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων των δακτυλίων Pt_3 και του Tl(I) στα ανόργανα αυτά μεταλλοκένια βρίσκονται στην περιοχή των 2.52 – 2.86 Å. Υπολογισμοί ανάλυσης της κατάτμησης της ενέργειας (Energy Decomposition Analysis, EDA) χρησιμοποιώντας τη συναρτησιακή B3LYP-D που περιλαμβάνει διορθώσεις διασποράς έδειξαν ότι η αλληλεπίδραση του Tl(I) με το δακτύλιο Pt_3 στα μεταλλοκένια «μισού-σάντουιτς» κυριαρχούνται από τη συνεργασία ηλεκτροστατικών και τροχιακών αλληλεπιδράσεων με πολύ μικρή συνεισφορά και δυνάμεων διασποράς. Επιπρόσθετα, υπολογισμοί ανάλυσης της κατάτμησης φορτίου (Charge Decomposition Analysis, CDA) έδειξαν την ύπαρξη και ισχυρών αλληλεπιδράσεων δότη-δέκτη μεταξύ του Tl(I) και των δακτυλίων Pt_3 . Οι πρωτονιοσυγγένειες (Proton Affinities, PAs) των τριγωνικών clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$ κατέδειξαν τον σχετικά ισχυρό π-βασικό τους χαρακτήρα. Επιπλέον βρέθηκε μια άριστη γραμμική συσχέτιση της PA των clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$ με τις ενέργειες διάσπασης δεσμού (bond dissociation energies, D_0) των ενώσεων $[(\mu_3-Tl)Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]^+$ «μισού-σάντουιτς». Η μαγνητοτροπικότητα των παραπάνω συστημάτων μελετήθηκε με βάση τα προφίλ NICS_{zz}-σάρωσης (NICS_{zz}-scan). Οι φασματοσκοπικές ιδιότητες των τριγωνικών clusters Pt_3 και των ενώσεων τους TlPt₃ τύπου «μισού-σάντουιτς» μελετήθηκαν με υπολογισμούς TDDFT. Τα φάσματα απορρόφησης που υπολογίστηκαν βρέθηκε να κυριαρχούνται από ισχυρές ταινίες απορρόφησης στην υπεριώδη περιοχή (UV) του ηλεκτρονικού φάσματος. Τα μέγιστα των ταινιών εκπομπής των τριγωνικών clusters Pt_3 βρέθηκαν στη υπέρυθη περιοχή του φάσματος εκπομπής. Η διεργασία του φωσφορισμού των παραπάνω συστημάτων μελετήθηκε με τη βελτιστοποίηση της πρώτης τριπλής

διεγερμένης κατάστασης. Να σημειωθεί ότι η χαμηλή ενέργεια του HOMO των ενώσεων αυτών τα καθιστά υποσχόμενους υποψηφίους για χρήση τους ως υλικά μπλοκαρίσματος «οπής» σε συσκευές LED. Επίσης, αναμένεται οι ενώσεις αυτές να έχουν μικρές σταθερές ταχύτητας μη-ακτινοβόλου φθοράς (non-radiative decay rate constants) εξαιτίας της σχετικά μεγάλης διαφοράς ενέργειας S_0-T_1 καθιστώντας έτσι τις ενώσεις αυτές κατάλληλες για πομπούς PHOLED ή ως πρόσθετα (dopants) σε μήτρες οργανικών πολυμερών που αποτελούν τη στιβάδα ανασυνδυασμού μιας συσκευής OLED.

- (ii) τη μελέτη της μοριακής και ηλεκτρονικής δομής, των δεσμικών χαρακτηριστικών και των φωτοφυσικών ιδιοτήτων μιας σειράς ανόργανων μεταλλοκενίων με το γενικό τύπο $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3](\mu_6-Tl)\}^+$ ($L = CO, CH_3CN, PH_2, C_6F_5$, or SO_2 and $L' = CO, PH_3, CH_3CN, C_6F_5$) με υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής στο επίπεδο της θεωρίας συναρτησιακής πυκνότητας (DFT). Οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων των δακτυλίων Pt_3 και του $Tl(I)$, $Tl-cd$, στα ανόργανα αυτά μεταλλοκένια βρίσκονται στην περιοχή των 2.932 – 3.397 Å. Οι ενέργειες διάσπασης δεσμού D_0 των δεσμών $(\epsilon-Pt_3)\cdots Tl^+$, που υπολογίστηκαν στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) $\cup$ 6-31G(d,p)(E) $\cup$ SRLC(Tl) βρέθηκαν στην περιοχή από -31.5 έως -77.5 kcal/mol. Τα περισσότερα από τα ανόργανα μεταλλοκένια $[(\epsilon-Pt_3)Tl(\epsilon-Pt_3)]^+$ υιοθετούν την κεικαμένη δομή τύπου Τιτανοκενίου. Ο δείκτης LOL (Localized Orbital Locator) καθώς και τα τρισδιάστατα διαγράμματα της κλίσης της ανηγμένης πυκνότητας (Reduced Gradient Density, RDG) αντικατοπτρίζουν τη σύνθετη φύση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του Tl^+ και των τριγωνικών μεταλλικών δακτυλίων Pt_3 που συντίθενται από ηλεκτροστατικές, ομοιοπολικές και αλληλεπιδράσεις διασποράς. Η φύση αυτή των αλληλεπιδράσεων $Pt_3\cdots Tl^+\cdots Pt_3$ επιβεβαιώθηκε και από υπολογισμούς EDA που έδειξαν τη σχεδόν ίση συνεισφορά των ηλεκτροστατικών και ομοιοπολικών συνιστωσών των δεσμικών αυτών αλληλεπιδράσεων. Υπολογισμοί CDA και NBO έδειξαν ότι ηλεκτρονική πυκνότητα μεταφέρεται από το κατιόν Tl^+ προς τα $Pt_3(0)$ {3:3:3} υποστρώματα των μεταλλοκενίων. Τα ανόργανα μεταλλοκένια $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3](\mu_6-Tl)\}^+$ απορροφούν στην υπεριώδη και ορατή περιοχή του ηλεκτρονικού φάσματος (300 - 500 nm) και εκπέμπουν στην ορατή (Vis) και κοντινή υπέρυθρη (Near IR) περιοχή (600 - 1000 nm). Οι ταινίες απορρόφησης έχουν κυρίως χαρακτήρα του τύπου MLCT/MC, ενώ ο φωσφορισμός προβλέπεται να συμβαίνει μέσω της πρώτης τριπλής διεγερμένης κατάστασης T_1 , αφού η πυκνότητα spin της διεγερμένης αυτής κατάστασης αντιστοιχεί στο συνδυασμό SOMO-1/SOMO. Γενικά, δεν παρατηρούνται σημαντικές δομικές μεταβολές κατά τη διέγερση των συστημάτων αυτών από τη βασική S_0 στην πρώτη διεγερμένη τριπλή κατάσταση T_1 . Η

μετάπτωση $S_0 \rightarrow T_1$ προκαλεί μόνο κάποια επιμήκυνση των αποστάσεων $Tl-cd$ μέχρι περίπου τα $0.7 \text{ \AA}$ που συνοδεύεται σε μερικές περιπτώσεις και από μικρές μεταβολές των γωνιών $<cd-Tl-cd$.

(iii) τη μελέτη της καταλυτικής οξείδωσης του μονοξειδίου του άνθρακα, CO, με καταλύτη το ανιονικό τριπυρηνικό cluster του λευκοχρύσου, $[Pt_3]^-$. Από τη μελέτη αυτή προέκυψε ότι η καταλυτική οξείδωση του CO χωρεί χωρίς κανένα φράγμα ενεργοποίησης και είναι μια ισχυρά εξώθερμη αντίδραση. Με βάση τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής προτείνεται ο πλήρης καταλυτικός κύκλος της οξείδωσης που περιλαμβάνει στο πρώτο στάδιο συναρμογή του διοξυγόνου, O_2 , στο ανιονικό cluster $[Pt_3]^-$ και σχηματισμό του συμπλόκου $[\kappa^2-(O-O)Pt_3]^-$. Στο δεύτερο στάδιο συμβαίνει η συναρμογή του CO στο $[\kappa^2-(O-O)Pt_3]^-$ με σχηματισμό του συμπλόκου $[\kappa^2-(O-O)(\mu_2-CO)Pt_3]^-$, από το οποίο, μέσω μεταβατικής κατάστασης με αρνητική ενέργεια ενεργοποίησης, αποβάλλεται το CO_2 και σχηματίζεται το οξο-σύμπλοκο $[OPt_3]^-$. Στο επόμενο στάδιο ένα νέο μόριο CO συναρμόζεται στο οξο-σύμπλοκο $[OPt_3]^-$ σχηματίζοντας το σύμπλοκο $[\kappa^1-(OCO)Pt_3]^-$ από το οποίο αποβάλλεται εύκολα το CO_2 και ξανασχηματίζεται ο καταλύτης. Η ταχύτητα της καταλυτικής αυτής οξείδωσης του CO, όπως προκύπτει από τους υπολογισμούς είναι ανάλογη της συχνότητας των συγκρούσεων.

(iv) τη μελέτη της μοριακής και ηλεκτρονικής δομής, των δεσμικών χαρακτηριστικών και των αντιδράσεων οξειδωτικής προσθήκης υδραλογόνων νέων τριπυρηνικών clusters του La και Lu του γενικού τύπου $[\epsilon-Ln_3(\mu_2-H)_3(\eta^5-Cp)_3]^{+/0/-}$ ($Ln = La, Lu$) με υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής στο επίπεδο PBE0/SARC-ZORA(La) $\cup$ 6-311++G(d,p)(E). Όλα τα τριγωνικά clusters $[\epsilon-La_3(\mu_2-H)_3(\eta^5-Cp)_3]^{+/0/-}$ υιοθετούν γεωμετρική δομή συμμετρίας C_3 , ενώ μόνον το ανιονικό και ουδέτερο τριπυρηνικό cluster του Lu, $[\epsilon-Lu_3(\mu_2-H)_3(\eta^5-Cp)_3]^{0/-}$, υιοθετούν τη γεωμετρική δομή συμμετρίας C_3 . Το κατιονικό cluster $[\epsilon-Lu_3(\mu_2-H)_3(\eta^5-Cp)_3]^+$ υιοθετεί δομή πολύ χαμηλής συμμετρίας C_1 . Για το ανιονικό cluster $[\epsilon-La_3(\mu_2-H)_3(\eta^5-Cp)_3]^-$ οι διαμεταλλικές αποστάσεις La-La είναι ίσες προς $3.699 \text{ \AA}$, για το κατιονικό cluster $[\epsilon-La_3(\mu_2-H)_3(\eta^5-Cp)_3]^+$ $3.962 \text{ \AA}$, ενώ για το ουδέτερο cluster $[\epsilon-La_3(\mu_2-H)_3(\eta^5-Cp)_3]$ είναι ίση προς $3.767 \text{ \AA}$. Για το ανιονικό cluster $[\epsilon-Lu_3(\mu_2-H)_3(\eta^5-Cp)_3]^-$ οι διαμεταλλικές αποστάσεις Lu-Lu είναι ίσες προς $3.254 \text{ \AA}$, για το κατιονικό cluster $[\epsilon-Lu_3(\mu_2-H)_3(\eta^5-Cp)_3]^+$ $3.349 \text{ \AA}$, ενώ για το ουδέτερο cluster $[\epsilon-Lu_3(\mu_2-H)_3(\eta^5-Cp)_3]$ είναι ίση προς $3.297 \text{ \AA}$. Η μελέτη της μαγνητοτροπικότητας των clusters $[\epsilon-Ln_3(\mu_2-H)_3(\eta^5-Cp)_3]^{+/0/-}$ ($Ln = La, Lu$), με βάση τις καμπύλες-σάρθρωσης NICS_{zz}, έδειξε ότι όλα τα clusters, ανεξάρτητα από το φορτίο, είναι παρατροπικά, δηλαδή είναι σε όλες τις περιπτώσεις αντιρωματικά. Οι δεσμικές ιδιότητες των clusters $[\epsilon-Ln_3(\mu_2-H)_3(\eta^5-Cp)_3]^{+/0/-}$ ($Ln = La, Lu$) φαίνονται ξεκάθαρα στα διδιάστατα γραφήματα των

συναρτήσεων ELF και LOL. Ιδιαίτερο ενδιαφέρουν παρουσίασαν οι αντιδράσεις αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης υδραλογόνων, H-X (X = F, Cl, Br, I) στα ανιονικά clusters $[\epsilon\text{-Ln}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ (Ln = La, Lu), αφού για πρώτη φορά παρατηρήθηκαν αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης ταυτόχρονα σε τρία και δύο μεταλλικά κέντρα με προσβολή στο κέντρο των μεταλλικών δακτυλίων των clusters $[\epsilon\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ και $[\epsilon\text{-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$, αντίστοιχα. Η αλληλεπίδραση του ανιονικού cluster $[\epsilon\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ με τα διάφορα υδραλογόνα έχει ως αποτέλεσμα την κάθετη εισδοχή του υδραλογόνου στο κέντρο του μεταλλικού δακτυλίου, La_3 , η οποία οδηγεί στην πλήρη διάσπαση του δεσμού H-X (X = F, Cl, Br και I) εξαιτίας της οξειδωτικής προσθήκης του H-X ταυτόχρονα και στα τρία μεταλλικά κέντρα. Το αποτέλεσμα της διάτρησης αυτής του επιπέδου του δακτυλίου είναι η διάσπαση του δεσμού H-X και η συναρμογή των H και X κατά τον τρόπο συναρμογής μ_3 . Η δομή που υιοθετούν όλα τα προϊόντα της οξειδωτικής προσθήκης $[\epsilon\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-X})(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ είναι παρόμοια και έχει υψηλή συμμετρία (C_{3v}). Η αλληλεπίδραση του ανιονικού cluster $[\epsilon\text{-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ με τα διάφορα υδραλογόνα, H-X (X = F, Cl, Br και I) έχει ως αποτέλεσμα και πάλι την κάθετη εισδοχή του υδραλογόνου στο κέντρο του μεταλλικού δακτυλίου, Lu_3 , η οποία οδηγεί στην πλήρη διάσπαση του δεσμού H-X (X = F, Cl, Br και I) εξαιτίας της οξειδωτικής προσθήκης του H-X η οποία όμως αφορά στα μόνο στα δύο από τα τρία μεταλλικά κέντρα του Lu. Το αποτέλεσμα της διάτρησης αυτής του επιπέδου του δακτυλίου είναι η διάσπαση του δεσμού H-X και η συναρμογή του μεν H κατά τον τρόπο συναρμογής μ_3 , του δε X κατά τον τρόπο συναρμογής μ_2 . Η δομή που υιοθετούν όλα τα προϊόντα της οξειδωτικής προσθήκης $[\epsilon\text{-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-X})(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ είναι παρόμοια και έχει χαμηλή συμμετρία (C_1).

SUMMARY

In this work we report on:

- (i) The molecular and electronic structures, stabilities, bonding features, magnetotropic and spectroscopic properties of the triangular $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ clusters and their $[(\mu_3\text{-Tl})\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]^+$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{SnR}_2, \text{SnH}_2, \text{SiR}_2, \text{SiH}_2, \text{CH}_3\text{CN}, \text{PH}_2, \text{C}_6\text{F}_5, \text{SO}_2$ or HCN and $\text{L}' = \text{CO}, \text{PH}_3, \text{CH}_3\text{CN}, \text{C}_6\text{F}_5, \text{HCN}$) half-sandwiches studied by means of density functional theory (DFT) calculations. It is found that the optimized Pt-Pt intermetallic distances in the clusters are well below the sum of the van der Waals radii of the two Pt metal atoms (3.44Å). The triangular $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ clusters trap a thallium(I) cation forming stable “open face” half-sandwiches. The distance between Tl(I) and the centroids of the Pt_3 rings in the half-sandwiches is calculated to be within the range 2.52 – 2.86 Å. Energy decomposition analysis (EDA) calculations using a dispersion corrected B3LYP-D functional, reveals that the interaction of Tl(I) with the Pt_3 ring in the half-sandwiches is dominated by the interplay of electrostatic and orbital interactions with a small contribution from dispersion forces as well. In addition, charge decomposition analysis (CDA) calculations indicate strong donor-acceptor interactions between Tl(I) and the rings. The estimated proton affinities (PAs) of the triangular $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ clusters illustrate their relatively strong π -basic character. Furthermore, an excellent linear relationship between the PAs of the $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ clusters and the bond dissociation energies (D_0) of the $[(\mu_3\text{-Tl})\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]^+$ half-sandwiches was established. The magnetotropy of these systems was studied by calculating the NICS_{zz}-scan profiles. The spectroscopic properties of the triangular Pt_3 clusters and their TlPt_3 half-sandwiches were studied by means of TDDFT calculations. The simulated absorption spectra are dominated by strong absorption bands in the UV region. The emission band maxima of the triangular Pt_3 clusters are predicted to lie within the IR region. In order to gain insight about the phosphorescence process of these systems, we have optimized their first triplet excited state, T_1 . The estimated deep HOMO energy for these compounds makes them promising candidates for use as “hole” blocking materials in LED devices. Also, it is expected to exhibit small non-radiative decay rate constants due to their relatively large S_0 - T_1 energy difference making them suitable PHOLED emitters or dopants in organic polymer matrices constituting the recombination layer of an OLED device.

- (ii) The molecular, electronic, bonding and photophysical properties of a series of inorganic metallocenes with the general formula $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_3\text{-Tl})\}^+$ ($\text{L} = \text{CO}, \text{CH}_3\text{CN}, \text{PH}_2, \text{C}_6\text{F}_5$, or SO_2 and $\text{L}' = \text{CO}, \text{PH}_3, \text{CH}_3\text{CN}, \text{C}_6\text{F}_5$) have been studied by means of DFT electronic structure calculations. The estimated Tl-*cd* distances between Tl^+ cation and the centroids (*cd*) of the trimetallic $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3 \{3:3:3\}$ decks, were found in the range 2.932 - 3.397 Å. The predicted bond dissociation energy, D_0 of the $(\epsilon\text{-Pt}_3)\cdots\text{Tl}^+$ bonds was found to lie within the range -31.5 up to -77.5 kcal/mol at the B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) $\cup$ 6-31G(d,p)(E) $\cup$ SRLC(Tl) level of theory. Most of the $[(\epsilon\text{-Pt}_3)\text{Tl}(\epsilon\text{-Pt}_3)]^+$ inorganic metallocenes adopt a bend Titanocene-like structure. The Localized Orbital Locator (LOL) contour maps along with the 3D contour plots of the Reduced Gradient Density (RDG) mirror the composite nature of the interaction of Tl^+ with the triangular Pt_3 metallic ring cores consisting of electrostatic, covalent and dispersion interaction components. The $\text{Pt}_3\cdots\text{Tl}^+\cdots\text{Pt}_3$ bonding mode was further validated by EDA calculations which demonstrated that the electrostatic and covalent components of the interaction contribute almost equally to the bonding interactions. Furthermore, CDA and Natural Bond Orbital Analysis (NBO) calculations indicated that charge transfer from Tl^+ cation to the $\text{Pt}_3(0) \{3:3:3\}$ decks also occurs. The $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_3\text{-Tl})\}^+$ sandwiches absorb in the UV-Vis region (300 - 500 nm) and emit in the Visible-Near IR region (600 - 1000 nm). The absorption bands are mainly of MLCT/MC character while phosphorescence is predicted to occur via the first triplet excited state, T_1 since the spin density of this excited state could be described as a SOMO-1/SOMO combination. Generally, no significant distortions occur upon excitation of these systems from their S_0 ground state to the first triplet excited state, T_1 . The $\text{S}_0 \rightarrow \text{T}_1$ transition causes only an elongation of the Tl-*cd* distances by up to 0.7 Å accompanied in a few cases by a change in the $\angle\text{cd-Tl-cd}$ bond angle as well.
- (iii) The catalytic oxidation reaction of CO using a cyclic trinuclear anionic Pt cluster, $\epsilon\text{-}[\text{Pt}_3]^-$ as a catalyst. It is concluded that, this catalytic reaction is strongly exothermic and barrierless in line with experimental evidence. Accordingly, in the first step of the catalytic cycle of the oxidation reaction of CO with $\epsilon\text{-}[\text{Pt}_3]^-$ a O_2 molecule is coordinated, via a κ^2 mode, to one Pt metal centre leading to the formation of the intermediate compound, $[\kappa^2\text{-(O-O)Pt}_3]^-$. In the subsequent second step, one CO molecule is coordinated, in a μ_2 fashion, to two Pt metal centres of the $[\kappa^2\text{-(O-O)Pt}_3]^-$ compound forming the $[\kappa^2\text{-(O-O)}(\mu_2\text{-CO})\text{Pt}_3]^-$ intermediate. The latter, via a transition state, yields a CO_2 molecule and the $[\text{OPt}_3]^-$

intermediate. Addition of a second CO molecule to the $[\text{OPT}_3]^-$ results in the formation of the $[\kappa^1\text{-(OCO)Pt}_3]^-$ intermediated which in the final step yields a second CO_2 molecule and the initial $\kappa\text{-[Pt}_3]$ initial catalyst. It appears that, the rate constant of the catalytic oxidation of CO with $\kappa\text{-[Pt}_3]$ is highly dependent upon the number of molecules collisions.

- (iv) The molecular, electronic and bonding properties of the $[\kappa\text{-Ln}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$ ($\text{Ln} = \text{La, Lu}$) lanthanide clusters were studied at the PBE0/SARC-ZORA(La) $\cup$ 6-311++G(d,p)(E) level with respect to their oxidative addition reactions with the hydrogen halides, HX ($\text{X} = \text{F, Cl, Br and I}$). The anionic and neutral $[\kappa\text{-Ln}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ and $[\kappa\text{-Ln}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]$ clusters, adopt a C_3 geometrical structure while the cationic $[\kappa\text{-Ln}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^+$ cluster adopts a structure of C_1 geometry. The intermetallic distances in the La clusters were found equal to 3.699, 3.767 and 3.962 Å for the anionic, neutral and cationic $[\kappa\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$ clusters respectively. On the other hand, the intermetallic distances in the Lu clusters were found equal to 3.254, 3.349 and 3.297 Å for the anionic, neutral and cationic $[\kappa\text{-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$ clusters respectively. The magnetotropy of the $[\kappa\text{-Ln}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$ ($\text{Ln} = \text{La, Lu}$) lanthanide clusters were studied at the GIAO//PBE0/SARC-ZORA(La) $\cup$ 6-311++G(d,p)(E) level and according to their respective NICS_{zz} scan profiles, these clusters are paratropic (antiaromatic). ELF and LOL diagrams are used in order to delineate the bonding properties of the $[\kappa\text{-Ln}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$ ($\text{Ln} = \text{La, Lu}$) lanthanide clusters. Of significant interest are the oxidative addition reactions between the $[\kappa\text{-Ln}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$ ($\text{Ln} = \text{La, Lu}$) lanthanide clusters and the various hydrogen halides, HX ($\text{X} = \text{F, Cl, Br and I}$). An unprecedented oxidative addition reaction with a simultaneous coordination to three and two metal centers is first time ever observed upon addition of the hydrogen halides to the $[\kappa\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$ and $[\kappa\text{-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$ clusters respectively. In the former, the H-X bond is completely ruptured upon penetration of the HX molecule through the La_3 metallic ring core of the $[\kappa\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$ during the oxidative addition reaction. This process results in the formation of the $[\kappa\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_3(\mu_3\text{-X})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$ products which are highly symmetric systems of C_{3v} symmetry. On the other hand, the oxidative addition of HX to the Lu clusters, $[\kappa\text{-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$ results in μ_2 and μ_3 coordination of the halide, X and the H to two and three Lu atoms respectively yielding the $[\kappa\text{-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})_3(\mu_2\text{-X})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$ products of low symmetry (C_1). During this oxidative addition reaction, the H-X bond is also completely ruptured.

1

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΗ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΑΝΟΡΓΑΝΗ ΧΗΜΕΙΑ

1.1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Χημεία, όπως και πολλοί άλλοι επιστημονικοί κλάδοι, έχουν επηρεαστεί σημαντικά από τη συνεχή και με εκπληκτικά βήματα αύξηση της ταχύτητας και της υπολογιστικής ισχύος των υπολογιστών. Αυτό συνέβη εν μέρει εξαιτίας της βελτίωσης πολλών υπολογιστικών τεχνικών, προσδίδοντας έτσι νέα ώθηση στην κβαντομηχανική περιγραφή των ατομικών και μοριακών συστημάτων. Σήμερα η υπολογιστική Χημεία παίζει σημαντικό ρόλο στη χημική έρευνα. Με τη συνεχή βελτίωση των υπολογιστικών πακέτων η υπολογιστική Χημεία αποτελεί σήμερα αναπόσπαστο εργαλείο στη χημική έρευνα, που μαζί με τα πειραματικά εργαλεία συμβάλλει στην πρόβλεψη και κατανόηση της συμπεριφοράς μια ευρείας περιοχής χημικών, φυσικών και βιολογικών φαινομένων. Με την κατασκευή πλειάδων (clusters) υπολογιστών για παράλληλους υπολογισμούς με υπολογιστική ισχύ μερικών teraflops και την ανάπτυξη των αντίστοιχων αλγορίθμων μπορούμε να προβλέψουμε ότι η υπολογιστική Χημεία θα συνεχίσει να αλλάζει το επιστημονικό πεδίο κατά τον 21^ο αιώνα. Δεν βρισκόμαστε μακριά από τη στιγμή που οι χημικοί θα μπορούν να σχεδιάζουν καταλύτες και άλλα υλικά και να προβλέπουν τη βιολογική δραστηριότητα ή τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις από τη χημική δομή και μόνο.

Η κβαντική Χημεία, ο επιστημονικός κλάδος που αφορά όλη τη Χημεία, είναι η επιστήμη που επεξεργάζεται τη μοριακή συμπεριφορά με μια μόνο ενοποιημένη (unified) έννοια: την εξίσωση Schrödinger. Αν και υπάρχουν ειδικοί στο πεδίο της κβαντικής Χημείας, οι υπολογιστικές κβαντομηχανικές τεχνικές εφαρμόζονται με αυξανόμενο συνεχώς ρυθμό από πειραματικούς χημικούς που είναι έμπειροι ερευνητές με καλές γνώσεις Χημείας και έχουν διαθέσιμα τα υπολογιστικά εργαλεία. Σήμερα διατίθενται στο εμπόριο πολλά υπολογιστικά πακέτα με τις πιο σύγχρονες υπολογιστικές μεθόδους, τα οποία απαιτούν ελάχιστες γνώσεις πέραν από το χημικό τύπο μιας ένωσης για να υπολογίσουν μια ποικιλία ιδιοτήτων της ένωσης. Πολλές φορές μάλιστα με τα υπολογιστικά αυτά πακέτα υπολογίζονται δομικές, φασματοσκοπικές και ιδιότητες χημικής δραστηριότητας που δεν είναι διαθέσιμες από πειραματικές μετρήσεις.

Η πρόοδος που έγινε τα τελευταία χρόνια σε ότι αφορά την ακριβή κβαντομηχανική περιγραφή συστημάτων που περιέχουν στοιχεία μετάπτωσης (σύμπλοκες ενώσεις, ενώσεις συναρμογής, οργανομεταλλικές ενώσεις) δημιούργησε έναν νέο, πολύ ενδιαφέροντα κλάδο της Ανόργανης Χημείας, αυτόν της κβαντικής ανόργανης Χημείας. Σύγχρονες και ενδιαφέρουσες περιοχές της υπολογιστικής Χημείας που αφορούν στη Χημεία των στοιχείων μετάπτωσης έχουν

δημοσιευθεί σε ειδικά τεύχη των περιοδικών, *Chemical Reviews*¹⁻¹³ και *Coordination Chemistry Reviews*,¹⁴⁻²⁹ καθώς και στο περιοδικό *Comments on Inorganic Chemistry*.³⁰ Μια προηγούμενη εμπειριστατωμένη ανασκόπηση των θεωρητικών μεθόδων περιγραφής της ηλεκτρονικής δομής και της χημικής δραστηριότητας των ενώσεων των στοιχείων μετάπτωσης δημοσιεύθηκε το 1991 στο περιοδικό *Coordination Chemistry Reviews*.³¹ Οι Koga και Morokuma³² δημοσίευσαν μια επισκόπηση των θεωρητικών μελετών που αναφέρονται στις καταλυτικές αντιδράσεις που καταλύονται από ενώσεις των στοιχείων μετάπτωσης, ενώ οι Gordon και Cundari³³ δημοσίευσαν μια επισκόπηση των μελετών της δεσμικότητας, της δομής και της δραστηριότητας ενώσεων των στοιχείων μετάπτωσης με τη χρησιμοποίηση ECPs (Effective Core Potentials). Πρόσφατα άρθρα επισκόπησης αναφέρονται σε πιο ειδικά θέματα της υπολογιστικής Χημείας, που σχετίζονται με κβαντοχημικές μελέτες των μηχανισμών αντιδράσεων μεταλλοενζύμων και καταλυτικών συνθετικών συστημάτων³⁴ καθώς επίσης και της ηλεκτρονικής δομής των μεταλλικών κέντρων σε πρωτεΐνες και μοντέλα.³⁵

1.2. ΜΕΘΟΔΟΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΗΣ ΔΟΜΗΣ

Οι μέθοδοι υπολογισμού ηλεκτρονικής δομής αποτελούν μαθηματικές διεργασίες που στοχεύουν στη λύση της εξίσωσης Schrödinger για να πάρουμε την κυματοσυνάρτηση $\Psi(\mathbf{r})$ που περιέχει όλες τις πληροφορίες για μια συγκεκριμένη κατάσταση ενός χημικού συστήματος. Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι υπολογισμού ηλεκτρονικής δομής η κάθε μια με τα μειονεκτήματά και πλεονεκτήματά της. Οι μέθοδοι υπολογισμού ηλεκτρονικής δομής μπορούν να ταξινομηθούν στις παρακάτω τρεις κατηγορίες:

1. *ab initio* μέθοδοι
2. ημι-εμπειρικές μέθοδοι
3. μέθοδοι συναρτησιακού πυκνότητας (Density Functional Theory Methods)

Στη συνέχεια θα περιγράψουμε συνοπτικά τις βασικές αρχές και την ορολογία των τριών αυτών τάξεων μεθόδων υπολογισμού ηλεκτρονικής δομής.

1.2.1. Βασικές αρχές και ορολογία των *ab initio* μεθόδων

Οι *ab initio* μέθοδοι κβαντοχημικών υπολογισμών είναι μέθοδοι υπολογισμού ηλεκτρονικής δομής που βασίζονται στη μοντελοποίηση της ηλεκτρονικής πυκνότητας ενός ατόμου ή μορίου σε σχέση με τη μέση ηλεκτρονική πυκνότητα, χωρίς να χρησιμοποιούνται εμπειρικές ή πειραματικές παράμετροι κατά τον υπολογισμό της ενέργειας του συστήματος. Το πλαίσιο

αναφοράς των *ab initio* μεθόδων αποτελεί το μοντέλο του ανεξάρτητου σωματιδίου ή όπως αλλιώς λέγεται το μοντέλο των μοριακών τροχιακών (θεωρία μοριακών τροχιακών). Στην πράξη, η θεωρία των μοριακών τροχιακών περιλαμβάνει ορισμένες προσεγγίσεις, οι οποίες και καθορίζουν την αξιοπιστία των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τους υπολογισμούς.

Προσέγγιση Born-Oppenheimer (BO): Η πρώτη προσέγγιση που γίνεται στον υπολογισμό της μοριακής κυματοσυνάρτησης είναι η προσέγγιση των «παγωμένων πυρήνων» που διατυπώθηκε από τους Born και Oppenheimer. Με την προσέγγιση BO οι κινήσεις των πυρήνων και των ηλεκτρονίων θεωρούνται ξεχωριστά. Με αυτόν τον τρόπο προκύπτει η ανεξάρτητη του χρόνου μη σχετικιστική ηλεκτρονική εξίσωση Schrödinger, η οποία περιγράφει την κίνηση των ηλεκτρονίων στο πεδίο των «φιξαρισμένων» πυρήνων:

$$H|\psi_e(\mathbf{r};\mathbf{R})\rangle = E(\mathbf{R})|\psi_e(\mathbf{r};\mathbf{R})\rangle$$

Η ηλεκτρονική Χαμιλτονιανή, H , ενός μοριακού συστήματος με N ηλεκτρόνια και M πυρήνες, περιέχει όρους ενός- και δύο-ηλεκτρονίων που εκφράζουν το σύνολο της κινητικής και δυναμικής ενέργειας των ηλεκτρονίων:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

Στο πλαίσιο της προσέγγισης BO η ηλεκτρονική κυματοσυνάρτηση $\Psi_e(\mathbf{r};\mathbf{R})$ εξαρτάται παραμετρικά από τις πυρηνικές συντεταγμένες $\mathbf{R}$. Με τον όρο παραμετρική εξάρτηση εννοούμε ότι για διάφορες διευθετήσεις των πυρήνων, η $\Psi_e(\mathbf{r};\mathbf{R})$ είναι μια διαφορετική συνάρτηση των ηλεκτρονικών συντεταγμένων. Στην προσέγγιση BO, η ενέργεια $E(\mathbf{R})$ της ηλεκτρονικής εξίσωσης Schrödinger παρέχει ένα δυναμικό για την κίνηση των πυρήνων. Με άλλα λόγια, τα ηλεκτρόνια σύρονται κατά μήκος των πυρήνων και οι πυρήνες κινούνται στο πεδίο που δημιουργείται από τη συγκεκριμένη ηλεκτρονική κατανομή. Η εξάρτηση αυτή της ηλεκτρονικής ενέργειας από τις θέσεις των πυρήνων αναφέρεται ως επιφάνεια δυναμικής ενέργειας (Potential Energy Surface, PES).

Προσέγγιση Hartree-Fock (HF): Στην προσέγγιση HF ο όρος των ηλεκτρονικών απώσεων,

$$H = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{r_{ij}}$$

στην ηλεκτρονική Χαμιλτονιανή αντικαθίσταται από ένα «δρων» δυναμικό $V(\mathbf{r})$, το οποίο παριστάνει το δυναμικό που «αισθάνεται» ένα ηλεκτρόνιο κινούμενο ανεξάρτητα από τα άλλα ηλεκτρόνια στο πεδίο που δημιουργούν οι «παγωμένοι» πυρήνες και όλα τα άλλα ηλεκτρόνια. Η αντικατάσταση αυτή μας επιτρέπει να ανάγουμε το πρόβλημα των N -σωματιδίων σε ένα σύνολο προβλημάτων ιδιοτιμών ενός-σωματιδίου,

$$F(\mathbf{R}_i)\varphi_i(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_i\varphi_i(\mathbf{r}_i)$$

που αποτελεί και τη βάση της θεωρίας των μοριακών τροχιακών. Οι παραπάνω μη γραμμικές εξισώσεις αναφέρονται ως εξισώσεις Hartree-Fock ή εξισώσεις SCF (Self Consistent Field). Ένα MO είναι ιδιοσυνάρτηση μιας «δρώσας» Χαμιλτονιανής που ονομάζεται τελεστής Hartree-Fock, F και έχει ιδιοτιμή (ενέργεια) ε_i .

Προσέγγιση του συνόλου βάσης: Στην προσέγγιση του συνόλου βάσης (basis set approximation), που εισήγαγε ο Roothaan το 1951, κάθε MO $\varphi_i(\mathbf{r}_i)$ μπορεί να αναπτυχθεί αλγεβρικά σε ένα άπειρο σύνολο συναρτήσεων βάσης χ_μ ,

$$\varphi_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu=1}^N c_{i\mu} \chi_\mu$$

Το σύνολο των συναρτήσεων βάσης αποτελεί το σύνολο βάσης. Οι συντελεστές $c_{i\mu}$ σε κάθε MO μπορούν να θεωρηθούν ως στοιχεία μήτρας, των οποίων τα τετράγωνα δημιουργούν τη μήτρα πυκνότητας $\mathbf{P}$ με στοιχεία που δίνονται από τη σχέση:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{occ} c_{i\mu} c_{i\nu}$$

Η μήτρα πυκνότητας και το σύνολο βάσης είναι αυτά που χρειάζονται για τον υπολογισμό των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων ενός μοριακού συστήματος.

Εισάγοντας το σύνολο βάσης στις εξισώσεις SCF το πρόβλημα των ιδιοτιμών ανάγεται σε πρόβλημα μητρών,

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\varepsilon$$

που μπορεί να λυθεί με διαδοχικούς κύκλους. Από πρακτική σκοπιά, οι παραπάνω απλοποιήσεις επιτρέπουν ένα αρχικό κάλεσμα στην ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του χημικού συστήματος να παράγει ένα «δρών» δυναμικό, το οποίο θα χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση των «καλεσμένων» τροχιακών κ.ο.κ. Άπαξ και τα τροχιακά και το δυναμικό δεν μεταβάλλονται περαιτέρω οι διαδοχικοί κύκλοι περαιώνονται. Με άλλα λόγια πετυχαίνεται αυτοσυνέπεια, για αυτό και η προσέγγιση HF είναι συνώνυμη με τη θεωρία SCF. Στην προσέγγιση HF η ενέργεια του μοριακού συστήματος υπολογίζεται με βάση την προσέγγιση των μεταβολών και δίνεται από τη σχέση:

$$E_{HF} = \sum_{\mu} P_{\mu\mu} \dot{W}_{\mu} + \sum_{\mu, \nu} P_{\mu\nu} P_{\nu\mu} (J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) + V_{nuc}$$

Στη παραπάνω σχέση τα στοιχεία $H_{\mu\nu}$ της Χαμιλτονιανής μήτρας αφορούν την κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων καθώς και τη δυναμική ενέργεια των ελκτικών δυνάμεων μεταξύ των

ηλεκτρονίων και των πυρήνων. Τα ολοκληρώματα Coulomb, $J_{\mu\nu\sigma\lambda}$, αφορούν τη δυναμική ενέργεια των απωστικών δυνάμεων μεταξύ όλων των ζευγών ηλεκτρονίων, ενώ τα ολοκληρώματα ανταλλαγής, $K_{\mu\nu\sigma\lambda}$, είναι οι όροι που προκύπτουν από την αντισυμμετρία της κυματοσυνάρτησης ως προς την ανταλλαγή οποιονδήποτε δύο ηλεκτρονίων. Τέλος ο όρος V_{nuc} εκφράζει τη δυναμική ενέργεια των απώσεων μεταξύ των ζευγών των πυρήνων.

Οι συναρτήσεις βάσης χ_μ , μοιάζουν με τα ατομικά τροχιακά ($s, p, d, \dots$) αλλά ως σύνολο βάσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί οποιοδήποτε σύνολο συναρτήσεων. Οι συναρτήσεις βάσης πρέπει να είναι κανονικοποιημένες. Γενικότερα οι συναρτήσεις βάσης που χρησιμοποιούνται στους SCF υπολογισμούς είναι δύο τύπων, τα τροχιακά τύπου Slater (STO) και τα τροχιακά τύπου Gauss (GTO). Τόσο τα STO όσο και τα GTO έχουν επιλεγεί κατά τέτοιον τρόπο ώστε να συμπεριφέρονται μαθηματικά όπως τα πραγματικά ατομικά τροχιακά s -, p -, d -, f -τύπου κ.λπ. Αν και τα GTO δεν παρέχουν σωστή περιγραφή της συμπεριφοράς της κυματοσυνάρτησης ούτε κοντά στον πυρήνα ούτε μακριά από αυτόν, είναι αυτά που χρησιμοποιούνται στους κβαντοχημικούς υπολογισμούς, λόγω των υπολογιστικών τους πλεονεκτημάτων.

Ένας τεράστιος αριθμός συνόλων βάσης σχεδόν για όλα τα στοιχεία του Πίνακα περιοδικότητας είναι διαθέσιμος στη βιβλιογραφία^{36,37} αλλά και στο διαδίκτυο,³⁸ και πολλά αναπτύσσονται κάθε χρόνο. Τα σύνολα βάσης συμβολίζονται με ακρώνυμα που χρησιμοποιούνται και ως keywords στους κβαντικούς υπολογισμούς. Τα σύνολα βάσης μπορούν να ταξινομηθούν στις παρακάτω τρεις κατηγορίες:

1. Σύνολα ελάχιστης βάσης (Minimal basis sets)
2. Σύνολα βάσης διαχωρισμένης στιβάδας σθένους (Split valence basis sets)
3. Εκτεταμένα σύνολα βάσης (Extended basis sets)

Μερικά κοινά σύνολα βάσης που χρησιμοποιούνται πολύ δίνονται στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1. Ακρώνυμα των πιο κοινών συνόλων βάσης.

Σύνολο βάσης (ακρώνυμο)	Χαρακτηριστικά
STO-3G	Σύνολο ελάχιστης βάσης που χρησιμοποιεί τρία GTO για κάθε STO
3-21G	Σύνολο βάσης διαχωρισμένης στιβάδας σθένους. Οι συναρτήσεις βάσης των εσωτερικών στιβάδων περιλαμβάνουν τρία GTOs. Τα τροχιακά σθένους διαχωρίζονται σε 2 and 1 GTOs.
6-31G	Σύνολο βάσης διαχωρισμένης στιβάδας σθένους. Οι συναρτήσεις βάσης των εσωτερικών στιβάδων περιλαμβάνουν έξι GTOs. Τα τροχιακά σθένους διαχωρίζονται σε 3 and 1 GTOs.
6-31G(d) or 6-31G*	Σύνολο βάσης 6-31G στο οποίο προστέθηκαν 6 συναρτήσεις πόλωσης <i>d</i> -τύπου.
6-31G(d,p) or 6-31G**	Σύνολο βάσης 6-31G(d) στο οποίο προστέθηκαν και <i>p</i> -τύπου συναρτήσεις πόλωσης για τα άτομα του υδρογόνου.
6-31G++(d,p) or 6-31++G**	Σύνολο βάσης 6-31G(d,p) στο οποίο προστέθηκαν και <i>s</i> - και <i>p</i> -τύπου συναρτήσεις διάχυσης.
6-311G	Σύνολο βάσης διαχωρισμένης στιβάδας σθένους. Οι συναρτήσεις βάσης των εσωτερικών στιβάδων περιλαμβάνουν έξι GTOs. Τα τροχιακά σθένους διαχωρίζονται τριπλά σε 3, 1 and 1 GTOs.
D95	Σύνολο βάσης πλήρους διπλού ζήτα των Dunning/Huzinaga
CEP-121G	Σύνολο βάσης Stevens/Basch/Krauss ECP τριπλού-ζήτα
LanL2DZ	D95V για την πρώτη σειρά των στοιχείων και Los Alamos ECP συν DZ για τα Na-Bi
SDD	D95V μέχρι το Ar και Stuttgart/Dresden ECPs για τα υπόλοιπα στοιχεία του πίνακα περιοδικότητας.
cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z, cc-pV6Z	Dunning's correlation consistent σύνολα βάσης (διπλού, τριπλού, τετραπλού, πενταπλού-zeta και εξαπλού-zeta, αντίστοιχα).

Πολύ ενδιαφέρουσες προσθήκες στα σύνολα βάσης αποτελούν οι συναρτήσεις πόλωσης και οι συναρτήσεις διάχυσης. Οι συναρτήσεις πόλωσης είναι συναρτήσεις που προστίθενται σε ένα

σύνολο βάσης ώστε να παραμορφωθεί το σχήμα των τροχιακών (ατομικών τροχιακών) που συμβαίνει εξαιτίας της πόλωσής τους που προκαλείται από τους άλλους πυρήνες του μοριακού συστήματος. Η παραμόρφωση αυτή πετυχαίνεται με την προσθήκη συναρτήσεων βάσης με μεγαλύτερο κβαντικό αριθμό γωνιακής ορμής. Οι συναρτήσεις διάχυσης είναι απαραίτητο να προστίθενται στην περίπτωση που μελετούνται διεγερμένες καταστάσεις καθώς και ανιοντικά μόρια, επειδή σε αυτές τις περιπτώσεις η ηλεκτρονική πυκνότητα είναι περισσότερο διάχυτη στο μόριο. Οι συναρτήσεις διάχυσης είναι GTO με μικρές τιμές εκθετών.

Στις σύμπλοκες ενώσεις των στοιχείων μετάπτωσης, των λανθανιδών και ακτινιδών, λόγω του μεγάλου αριθμού των συναρτήσεων βάσης που πρέπει να χρησιμοποιηθούν για τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στιβάδων, τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στιβάδων αντικαθίστανται από ένα δυναμικό που ονομάζεται «δρών» δυναμικό καρδιάς (Effective Core Potential, ECP)^{33,39,40}. Τα ECPs όχι μόνο μειώνουν το υπολογιστικό κόστος αλλά μας επιτρέπουν να συμπεριλάβουμε στους υπολογισμούς σχετικιστικά φαινόμενα. Τα σχετικιστικά ECPs (RECPs) δημιουργούνται από το σχετικιστικό ατομικό πυρήνα HF. Γενικά όσο μεγαλύτερο είναι το σύνολο βάσης τόσο πιο ακριβείς είναι οι υπολογισμοί (μέσα σε όρια) και τόσο περισσότερος υπολογιστικός χρόνος απαιτείται.

Συσχετισμένα ή μετα-HF (post-HF) μοντέλα: Λόγω του κεντρικού πεδίου που επιβάλλεται από το δυναμικό HF $V(r)$, κάθε ηλεκτρόνιο αγνοεί την παρουσία των άλλων ηλεκτρονίων του συστήματος. Έτσι λέγεται συνήθως ότι το μοντέλο HF αγνοεί τη συσχέτιση ηλεκτρονίου (electron correlation), επειδή υπάρχει πεπερασμένη πιθανότητα για δύο ηλεκτρόνια να κατέχουν το ίδιο σημείο στο χώρο. Η ενέργεια συσχέτισης ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ της ακριβούς ενέργειας E_{exact} ενός συστήματος και της ενέργειας E_{HF} στο όριο HF που λαμβάνεται με τη χρησιμοποίηση ενός πρακτικά πλήρους συνόλου βάσης:

$$E_{\text{correlation}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}} < 0$$

Η ενέργεια συσχέτισης είναι πάντοτε αρνητική επειδή η E_{HF} αποτελεί το ανώτερο όριο ως προς την ακριβή ενέργεια E_{exact} . Για να λυθεί το πρόβλημα αυτό και να ανακτηθεί η ενέργεια συσχέτισης απαιτούνται υπολογισμοί σε υψηλότερα επίπεδα θεωρίας. Τα περισσότερα από τα υψηλότερα επίπεδα θεωρίας χρησιμοποιούν την προσέγγιση HF ως σημείο εκκίνησης και στη συνέχεια προσπαθούν να συσχετίσουν τα ηλεκτρόνια με πιο αυστηρές υπολογιστικές μεθόδους. Ένας μεγάλος αριθμός τέτοιων μεθόδων έχουν χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση της μεθόδου HF, οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο τάξεις:

1. Παραλλακτικές μέθοδοι (Variational methods)
2. Διαταρακτικές μέθοδοι (Perturbational methods)

Παραλλακτικές μέθοδοι ή μέθοδοι μεταβολών

Μια κοινή μέθοδος για την εισαγωγή της συσχέτισης στους υπολογισμούς HF είναι να δημιουργηθεί μια τροποποιημένη κυματοσυνάρτηση χρησιμοποιώντας τα μη κατεχόμενα (εικονικά) τροχιακά της κυματοσυνάρτησης αναφοράς HF. Στην προσέγγιση αυτή, η οποία ονομάζεται μέθοδος της αλληλεπίδρασης διαμορφώσεων (Configuration Interaction, CI) διεγερμένες καταστάσεις (απλά διεγερμένες, ψ_i^a , διπλά διεγερμένες, ψ_{ij}^{ab} , κ.λπ.) αναμιγνύονται παραλλακτικά με την κυματοσυνάρτηση Ψ_0 της βασικής κατάστασης και δίνουν την παρακάτω σχέση:

$$\Psi = c_0 \Psi_0 + \sum_{ia} c_i^a \Psi_i^a + \sum_{ij} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \dots$$

Όταν το σύνολο των οριζοντιών κυματοσυναρτήσεων που συμμετέχουν στο υπολογισμό CI είναι πλήρες, λέμε ότι ο υπολογισμός είναι full CI (FCI) και είναι τόσο παραλλακτικός όσο και size-consistent. Όμως ένας υπολογισμός FCI είναι πολύ δαπανηρός ακόμη και για τα μικρότερου μεγέθους συστήματα. Έτσι στην πράξη εκτελούμε υπολογισμούς CI στους οποίους συμμετέχουν μόνο οι διπλά (D) διεγερμένες καταστάσεις (ο υπολογισμός αναφέρεται ως υπολογισμός CID) ή συμμετέχουν οι απλά (S) και οι διπλά (D) διεγερμένες καταστάσεις (ο υπολογισμός σε αυτήν την περίπτωση αναφέρεται ως υπολογισμός CISD). Είναι επίσης πολύ συνηθισμένο να προσθέτουμε στους υπολογισμούς CISD και τριπλά (T) διεγερμένες καταστάσεις ή/και τετραπλά (Q) διεγερμένες καταστάσεις, με τον πιο δημοφιλή υπολογισμό CI να είναι ο υπολογισμός QCISD. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι υπολογισμοί CI δεν αποτελούν την πρακτική μέθοδο επιλογής για τον υπολογισμό της ενέργειας συσχέτισης, επειδή οι υπολογισμοί FCI είναι πρακτικά αδύνατοι, η σύγκλιση της CI είναι βραδεία και ο μετασχηματισμός των ολοκληρωμάτων είναι χρονοβόρος.

Άλλες μέθοδοι βελτιστοποιούν όχι μόνο τους συντελεστές του αναπτύγματος αλλά και τους συντελεστές των συναρτήσεων βάσης των μοριακών τροχιακών. Οι πιο πολύπλοκες αυτές μέθοδοι ονομάζονται μέθοδοι αυτοσυνεπούς πεδίου πολλαπλών διαμορφώσεων και συμβολίζονται ως MCSCF. Ένα παράδειγμα των μεθόδων αυτών αποτελεί η μέθοδος CASSCF (Complete Active Space Self-Consistent Field). Οι μέθοδοι MCSCF είναι ιδιαίτερα κατάλληλες για μελέτη των διεργασιών στις οποίες συμβαίνουν μεταπτώσεις μεταξύ επιφανειών δυναμικής ενέργειας, όπως αυτό συμβαίνει στις φωτοχημικές αντιδράσεις.

Διαταρακτικές μέθοδοι ή μέθοδοι διαταραχών

Υπάρχουν δύο σπουδαίες post-HF μέθοδοι διαταραχών:

1. Θεωρία διαταραχών πολλών-σωμάτων (many-body perturbation theory, MBPT)
2. Θεωρία συζευγμένων πλειάδων (couple cluster, CC)

Στη θεωρία διαταραχών ορίζουμε μια διαταραγμένη Χαμιλτονιανή, $H(\lambda)$:

$$H(\lambda) = F_0 + \lambda[H(\lambda) - F_0]$$

όπου F_0 είναι ο τελεστής HF με ιδιοσυνάρτηση Ψ_0 αν $\lambda = 0$, και την ακριβή (FCI) ιδιοσυνάρτηση Ψ αν $\lambda = 1$, ενώ η ενέργεια $E(\lambda)$ του διαταραγμένου συστήματος αναπτύσσεται σε σειρά MacLaurin:

$$E(\lambda) = E_0 + \lambda E_1 + \lambda^2 E_2 + \lambda^3 E_3 + \dots$$

συμπεριλαμβάνοντας διορθώσεις πρώτης, E_1 , δεύτερης, E_2 , τρίτης E_3 τάξης κ.ο.κ.

Μια ιδιαίτερα πετυχημένη εφαρμογή της θεωρίας διαταραχών στη μελέτη των μορίων και της συσχέτισης ηλεκτρονίων ανάγεται πολύ παλιά στα 1934 και έγινε από τους Møller και Plesset.⁴¹ Στη θεωρία αυτή βασίζονται οι μέθοδοι MPn. Η πρώτη σημαντική διόρθωση είναι η διόρθωση δεύτερης τάξης E_2 και βρίσκεται με υπολογισμούς MP2 που είναι αρκετά οικονομικοί σε ότι αφορά στον υπολογισμό σημαντικού ποσού της ενέργειας συσχέτισης.

Στη μέθοδο CC⁴²⁻⁴⁵ που αποτελεί σήμερα την πλέον δημοφιλή υψηλού επιπέδου ab initio κβαντοχημική μέθοδο το φαινόμενο της ηλεκτρονιακής συσχέτισης επεξεργάζεται με διαφορετικό τρόπο. Η μέθοδος CC επιτρέπει την ανάμειξη στις υψηλότερες διαμορφώσεις με τη δημιουργία ενός εκθετικού τελεστή e^T που δρα στη βασική κατάσταση HF για να παράγει διαμορφώσεις από μια μόνο συγκεκριμένη τάξη διαμορφώσεων.

$$\Psi = e^T \Psi_0$$

T είναι ένας τελεστής διεγέρσεων: $T = T_1 + T_2 + \dots + T_n$.

Οι διεγέρσεις περιορίζονται συνήθως στις απλές, διπλές και τριπλές αντικαταστάσεις. Εφόσον ο εκθέτης είναι άθροισμα θα δημιουργεί πολλές νέες διαμορφώσεις που είναι αθροίσματα γινομένων των διαμορφώσεων και η τεχνική αυτή είναι γνωστή ως CCSDT (coupled cluster, singles, doubles and triples). Η τεχνική CCSDT είναι πανίσχυρη τεχνική που υπολογίζει περίπου το 97% της ενέργειας συσχέτισης με μόνο τους τρεις πρώτους όρους στο T . Δυστυχώς όμως οι τεχνικές αυτές συσχέτισης είναι προς το παρόν άκρως δαπανηρές τόσο σε χρόνο όσο και σε υπολογιστική ισχύ.

1.2.2. Βασικές αρχές και ορολογία των ημι-εμπειρικών μεθόδων

Οι κοινές *ab initio* τεχνικές εφαρμόζονται με δυσκολία στη χημεία των ενώσεων συναρμογής εξαιτίας του απαιτούμενου μεγάλου χρόνου CPU και του αποθηκευτικού χώρου του δίσκου ή και της μνήμης των υπολογιστών. Έτσι στις ημι-εμπειρικές μεθόδους θεωρούνται μόνο τα ηλεκτρόνια της σπινιάδας σθένους μειώνοντας σημαντικά το μέγεθος του συνόλου βάσης. Επιπλέον πολλά από τα ολοκληρώματα δεν υπολογίζονται αλλά παραμετροποιούνται με βάση πειραματικά δεδομένα. Οι διάφορες ημι-εμπειρικές μέθοδοι διαφέρουν ως προς τις λεπτομέρειες των παραμετροποιήσεων των ολοκληρωμάτων. Σήμερα οι ημι-εμπειρικές μέθοδοι αποτελούν μοντέρνες παραλλαγές της πολύ γνωστής μεθόδου NDDO (neglect of differential diatomic overlap). Πρόσφατα έχουν αναπτυχθεί πολλές παραλλαγές της NDDO που συμπεριλαμβάνουν και τα *d* τροχιακά των στοιχείων μετάπτωσης όπως η μέθοδος MNDO/d (modified neglect of diatomic overlap/d)^{46,47} η μέθοδος AM1 (Austin Model 1),^{48,49} οι μέθοδοι PM3 (parametric method 3)^{50,51} και PM3(pm).⁵² Τα εμπορικά πακέτα, όπως είναι το MOPAC περιέχουν μια ποικιλία ημι-εμπειρικών μεθόδων που ο χρήστης μπορεί να επιλέξει.

1.2.3. Βασικές αρχές και ορολογία των μεθόδων του συναρτησιακού πυκνότητας (μέθοδοι DFT)

Εξαιτίας των υπολογιστικών προβλημάτων που συνοδεύουν τις εφαρμογές των *ab initio* μεθόδων μοριακών τροχιακών στη μελέτη της δομής και της χημικής δραστηριότητας των ενώσεων συναρμογής και των οργανομεταλλικών ενώσεων οι περισσότερες θεωρητικές μελέτες στο πεδίο της Ανόργανης Χημείας εφαρμόζουν τις μεθόδους του συναρτησιακού πυκνότητας ή μεθόδους DFT (Density Functional Theory)⁵³⁻⁵⁵ Η DFT βασίζεται στο γεγονός ότι όλες οι μοριακές ηλεκτρονικές ιδιότητες μπορούν να υπολογιστούν αρκεί να γνωρίζουμε την ηλεκτρονική πυκνότητα $\rho(\mathbf{r})$ του μορίου. Έτσι, οι μοριακές ιδιότητες είναι συναρτησιακά της $\rho(\mathbf{r})$ αφού η ηλεκτρονική πυκνότητα αυτή καθαυτή είναι συνάρτηση των χωρικών συντεταγμένων $\mathbf{r}$. Στα πλαίσια της DFT η ηλεκτρονική ενέργεια ενός συστήματος N ηλεκτρονίων θα δίνεται από τη σχέση:

$$E_{\text{DFT}} = \sum_i P_i \dot{W}_i + \sum_{i,j} P_i P_j J_{ij} + E_X(\rho) + E_C(\rho) + V_{\text{nuc}}$$

όπου $E_X(\rho)$ και $E_C(\rho)$ είναι δύο εμπειρικά παραγόμενες συναρτήσεις που αντικαθιστούν τη μήτρα ανταλλαγής και αναφέρονται ως συναρτησιακά ανταλλαγής (exchange) και συσχέτισης (correlation) αντίστοιχα. Το σημείο εκκίνησης βασίζεται σε μια διεργασία SCF κατά την οποία

προσδιορίζονται ταυτόχρονα το φορτίο και οι πυκνότητες spin της βασικής κατάστασης λύνοντας τις εξισώσεις Kohn-Sham ενός σωματιδίου.⁵⁶ Η DFT παρέχει μια σταθερή βάση για την ανάπτυξη υπολογιστικών στρατηγικών που θα μας δώσουν πληροφορίες για τη δομή, την ενέργεια και τις ιδιότητες των μορίων σε πολύ μικρότερο κόστος από ότι οι *ab initio* τεχνικές. Μια πολύ ενδιαφέρουσα δημοσίευση από τους Koch και Holthauen⁵³ με τίτλο «Chemist's Guide to Density Functional Theory» αναφέρεται αναλυτικά στις δυνατότητες της DFT για την περιγραφή μιας ποικιλίας μοριακών ιδιοτήτων και αποτελεί έναν χρήσιμο οδηγό για το μη ειδικό το πώς θα εκτελέσει τους ανάλογους υπολογισμούς. Επίσης μια άλλη πρόσφατη δημοσίευση από τους Geerlings και τους συνεργάτες του⁵⁷ αναφέρεται λεπτομερώς στην εννοιολογική DFT. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τον Ανόργανο χημικό παρουσιάζει το άρθρο επισκόπησης των Cramer και Truhlar⁵⁸ που περιγράφει λεπτομερώς τις εφαρμογές της DFT στη Χημεία των στοιχείων μετάπτωσης. Παρά τις απλές της αρχές η DFT δίνει πολύ καλά αποτελέσματα στις περισσότερες περιπτώσεις.

Οι κυματοσυναρτήσεις που υπολογίζονται με την DFT αναφέρονται ως τροχιακά Kohn-Sham (KS orbitals) και διαφέρουν από τα τροχιακά SCF ως προς τα συναρτησιακά ανταλλαγής (XC functionals). Αν γνωρίζαμε την ακριβή μορφή των συναρτησιακών XC η μέθοδος DFT θα μας έδινε την ακριβή ενέργεια του συστήματος. Σήμερα διατίθεται ένας μεγάλος αριθμός προσεγγιστικών συναρτησιακών οι οποίες μπορούν να ταξινομηθούν στις παρακάτω κατηγορίες:

- Συναρτησιακά που βασίζονται στην προσέγγιση τοπικής πυκνότητας (Local Density Approximation, LDA).⁵⁹ Στα συναρτησιακά αυτά η ενέργεια εξαρτάται μόνον από την πυκνότητα φορτίου $\rho(\mathbf{r})$. Μερικά παραδείγματα αποτελούν τα συναρτησιακά: BP86, SLYP, BLYP, PW91, PBE, PBELYP, *m*PWPW, *m*PWLYP.
- Συναρτησιακά που βασίζονται στην προσέγγιση γενικευμένης κλίσης (Generalized Gradient Approximation, GGA).⁶⁰⁻⁶² Τα συναρτησιακά αυτά χρησιμοποιούν όχι μόνο την πυκνότητα φορτίου $\rho(\mathbf{r})$ αλλά και την κλίση της $\nabla \rho(\mathbf{r})$.
- Συναρτησιακά meta-GGA. Για τα συναρτησιακά αυτά η ενέργεια εξαρτάται και από τη Λαπλασιανή (Laplacian) της πυκνότητας $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$ και/ή από την τροχιακή κινητική ενέργεια. Μερικά παραδείγματα είναι: BB95, TPSS.
- Υβρίδια συναρτησιακά, τα οποία συνδυάζουν συναρτησιακά GGA με μια παραμετροποιημένη αναλογία της ενέργειας ανταλλαγής που υπολογίζεται με υπολογισμούς HF.⁶³⁻⁶⁶ Μερικά παραδείγματα είναι: B3PW91, B3LYP, B1LYP, PBE), MPWiK, HSE.
- Μακρινής περιοχής διορθωμένα διπλά-υβριδισμένα συναρτησιακά πυκνότητας (Long-range Double-hybrid density functionals) και συναρτησιακά με διορθώσεις διασποράς (Dispersion

Corrected Double-hybrid density functionals, DFT-D). Μερικά παραδείγματα είναι: M06-L, B97D, wB97XD, CAM-B3LYP.

Η επιλογή του συναρτησιακού για συγκεκριμένο υπολογισμό αποτελεί το μόνο περιορισμό της DFT. Προς το παρόν δεν υπάρχει κανένας συστηματικός τρόπος επιλογής του συναρτησιακού και τα πλέον χρησιμοποιούμενα συναρτησιακά στη βιβλιογραφία προέκυψαν από την προσεκτική σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή στην επιλογή του συναρτησιακού όταν θέλουμε να υπολογίσουμε καταστάσεις spin στη Χημεία των στοιχείων μετάπτωσης.

Στον παρακάτω Πίνακα 1.2. γίνεται μια γρήγορη αναφορά στις συναρτησιακές που περιέχονται στο υπολογιστικό πακέτο Gaussian09.

Πίνακας 1.2. Μια γρήγορη αναφορά στα συναρτησιακά που περιέχονται στο υπολογιστικό πακέτο Gaussian09

ΣΥΝΔΥΑΖΟΜΕΝΕΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΑΚΕΣ		ΜΟΝΕΣ ΣΥΝΑΡΤΗΣΙΑΚΕΣ		
Ανταλλαγής	Συσχέτισης	Μόνο ανταλλαγής	Καθαρές	Υβριδικές
S	VWN	HFS	VSXC	B3LYP
XA	VWN5	XAlpha	HCTH	B3P86
B	LYP	HFB	HCTH93	B3PW91
PW91	PL		HCTH147	B1B95
mPW	P86		HCTH407	mPW1PW91
G96	PW91		tHCTH	mPW1LYP
PBE	B95		M06L	mPW1PBE
O	PBE		B97D	mPW3PBE
TPSS	TPSS			B98
BRx	KCIS			B971
PKZB	BRC			B972
wPBEh	PKZB			PBE1PBE
PBEh	VP86			B1LYP
	V5LYP			O3LYP
				BHandH
Μακρινής περιοχής				BHandHLYP
διορθωμένα				BMK
LC-				M06
				M06HF
				M062X
				tHCTHhyb
				HSEh1PBE
				HSE2PBE
				HSEhPBE
				PBEh1PBE
				wB97XD
				wB97
				wB97X
				TPSSh
				X3LYP
				LC-wPBE
				CAM-B3LYP

1.3. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗΣ ΚΒΑΝΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Οι υπολογιστικές κβαντοχημικές μέθοδοι μπορούν να εφαρμοστούν με επιτυχία:

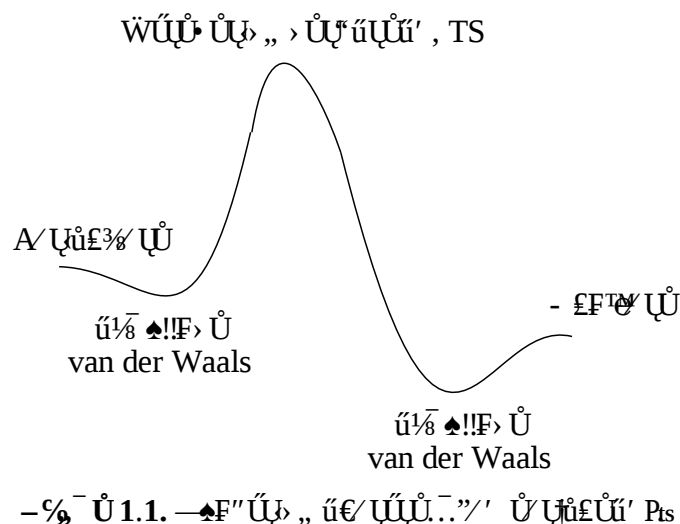
- στον υπολογισμό της γεωμετρικής δομής των μορίων (geometry optimization)
- στον υπολογισμό της ενέργειας των μορίων (single-point energy calculation)
- στην πρόβλεψη των ενεργειών ενεργοποίησης (activation barriers) και των μονοπατιών μιας αντίδρασης (reaction paths)
- στον υπολογισμό των κυματοσυναρτήσεων που περιγράφουν την κατάσταση ενός συστήματος και την πλήρη περιγραφή των μοριακών τροχιακών.
- στον υπολογισμό των ατομικών φορτίων, των διπολικών και πολυπολικών ροπών, του ηλεκτροστατικού δυναμικού και των πολωσιμότητων και υπερπολωσιμότητων των μορίων κ.λπ.
- στον υπολογισμό των συχνοτήτων δόνησης και των εντάσεων των φασμάτων IR και Raman.
- στον υπολογισμό των φασμάτων NMR των μορίων
- στον υπολογισμό των δυναμικών ιοντισμού και της ηλεκτροσυγγένειας των ατόμων και μορίων.
- στους χρόνο-εξαρτώμενους υπολογισμούς. Υπολογισμός των φασμάτων απορρόφησης και εκπομπής.
- Στους υπολογισμούς ιδιοτήτων των μορίων σε διάλυμα.

Από τους παραπάνω υπολογισμούς θα αναφερθούμε λεπτομερέστερα στους υπολογισμούς των ενεργειών ενεργοποίησης και των μονοπατιών μιας αντίδρασης, στους υπολογισμούς των ατομικών φορτίων (πληθυσμιακή ανάλυση), των διπολικών και πολυπολικών ροπών, του ηλεκτροστατικού δυναμικού και των πολωσιμότητων και υπερπολωσιμότητων των μορίων κ.λπ. και στους χρόνο-εξαρτώμενους υπολογισμούς, αφού οι υπολογισμοί αυτοί σχετίζονται άμεσα με το αντικείμενο της διατριβής αυτής.

1.3.1. Πρόβλεψη των ενεργειών ενεργοποίησης και των μονοπατιών μιας αντίδρασης.

Μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή των κβαντοχημικών υπολογιστικών μεθόδων αφορά στην πρόβλεψη των ενεργειών ενεργοποίησης των χημικών αντιδράσεων, αφού τα ενεργειακά αυτά φράγματα παίζουν σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό των ταχυτήτων των αντιδράσεων. Τα ουσιώδη χαρακτηριστικά του μηχανισμού μιας χημικής αντίδρασης περιέχονται στα μονοπάτια ελάχιστης ενέργειας (minimum energy paths)-τα μονοπάτια της πιο απότομης καταγωγής

(steepest descent) που συνδέει τα αντιδρώντα με τα προϊόντα μέσω της μεταβατικής κατάστασης (Transition State, TS). Ένα μονοπάτι ελάχιστης ενέργειας που αναφέρεται επίσης και ως εσωτερική συντεταγμένη αντίδρασης (Intrinsic Reaction Coordinate, IRC) δίνεται στο Σχήμα 1.1.



Η συντεταγμένη αντίδρασης παριστάνει μια σύνθετη μεταβολή όλων των γεωμετρικών παραμέτρων (μήκη δεσμών, γωνίες) καθώς εξελίσσεται η αντίδραση. Έτσι υπάρχει ένας αριθμός δομών στην πορεία της αντίδρασης των οποίων η ενέργεια είναι καθοριστική στον προσδιορισμό του μηχανισμού της αντίδρασης. Για την απλή αντίδραση ενός σταδίου θα υπάρχουν πέντε τέτοιες δομές όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1.

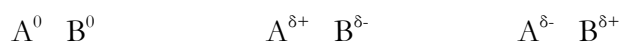
1. τα αντιδρώντα
2. το πρόδρομο σύμπλοκο van der Waals που σχηματίζεται από την αλληλεπίδραση των αντιδρώντων
3. η μεταβατική κατάσταση
4. το πρόδρομο σύμπλοκο van der Waals που σχηματίζεται από την αλληλεπίδραση των προϊόντων
5. τα προϊόντα

Τα αντιδρώντα και τα προϊόντα αντιστοιχούν σε ενεργειακά ελάχιστα, ενώ οι μεταβατικές καταστάσεις που συνδέουν τα προϊόντα με τα αντιδρώντα αντιστοιχούν σε στάσιμα σημεία αλλαγής πρώτης τάξης (first order saddle points) στην επιφάνεια δυναμικής ενέργειας (Potential Energy Surface, PES). Έτσι ο εντοπισμός των στάσιμων σημείων (stationary points) στην PES αποτελεί ένα πολύ ενδιαφέρον και προκλητικό πρόβλημα της Υπολογιστικής Χημείας.

Η τοπολογία της PES μας δίνει το πόσο ψηλά βρίσκεται ενεργειακά η TS και το αν η πορεία της αντίδρασης ευνοείται θερμοδυναμικά. Η τοπολογία της PES αναφέρεται ως το ενεργειακό προφίλ της αντίδρασης. Μερικές πρακτικές μέθοδοι εξερεύνησης της PES μιας αντίδρασης δόθηκαν από τον Schlegel.⁶⁷ Γενικά, ο εντοπισμός των μεταβατικών καταστάσεων είναι πολύ πιο δύσκολος από τον εντοπισμό των τοπικών ελαχίστων στην PES της αντίδρασης. Όμως, κατά την τελευταία δεκαετία έχουν αναπτυχθεί αρκετοί έξυπνοι αλγόριθμοι για τον εντοπισμό των μεταβατικών καταστάσεων. Σε έναν τέτοιο αλγόριθμο βασίζεται η τεχνική quasi-Newton. Μια πολύ πιο χρήσιμη τεχνική εντοπισμού των μεταβατικών καταστάσεων αποτελεί η μέθοδος QST (Quadratic Synchronous Transit, QST2, QST3). Στη μέθοδο QST2 ζητείται να δοθούν οι δομές των αντιδρώντων και των προϊόντων, ενώ στη μέθοδο QST3 ζητείται επιπλέον να δοθεί και η δομή μιας πιθανής TS. Οι μεταβατικές καταστάσεις μπορούν επίσης να ληφθούν ακολουθώντας το μονοπάτι της αντίδρασης από τα αντιδρώντα προς την TS. Η τεχνική αυτή είναι γνωστή ως eigenvalue-following (EF) επειδή ο χρήστης καθορίζει ποια δόνηση θα οδηγεί σε αντίδραση παρέχοντας επαρκή κινητική ενέργεια. Ένας άλλος τρόπος για να βρούμε μια πραγματική TS βασίζεται στη σάρωση (Scan) της PES με μια σειρά υπολογισμών σε ένα πλέγμα σημείων της PES. Το saddle point μπορεί να βρεθεί στη συνέχεια με κατάλληλες μαθηματικές τεχνικές. Εφόσον εντοπιστεί η TS είναι χρήσιμο να θεωρήσουμε το ακριβές μονοπάτι που οδηγεί προς τα αντιδρώντα και προς τα προϊόντα με τη μέθοδο IRC.

1.3.2. Πληθυσμιακή ανάλυση. Ατομικά φορτία, Τάξεις δεσμών, Διπολικές και Πολυπολικές ροπές

Μια από τις περισσότερο χρησιμοποιούμενες έννοιες στη Χημεία αποτελούν τα ατομικά φορτία, τα οποία έχουν το εξής νόημα: όταν δύο άτομα A και B (1) αλληλεπιδρούν για να σχηματίσουν χημικό δεσμό (2) το ατομικό φορτίο στο άτομο A αντιστοιχεί στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα που κερδίζει ή χάνει το άτομο αυτό από το σχηματισμό του χημικού δεσμού, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα,



Η εύρεση των ατομικών φορτίων γίνεται με την πληθυσμιακή ανάλυση (population analysis). Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι πληθυσμιακής ανάλυσης από τις οποίες ξεχωρίζουν η πληθυσμιακή ανάλυση κατά Mulliken και η πληθυσμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών (Natural Population Analysis, NPA).

Πληθυσμιακή ανάλυση κατά Mulliken: Αποτελεί την παλαιότερη τεχνική πληθυσμιακής ανάλυσης που αναπτύχθηκε από τον Mulliken.⁶⁸⁻⁷⁰ Στη μέθοδο αυτή ο ολικός αριθμός

ηλεκτρονίων N ενός μορίου που περιγράφεται από την κυματοσυνάρτηση $\varphi_i(\mathbf{r})$ δίνεται από τη σχέση,

$$\begin{aligned} N &= n_i \sum_{i=1}^{\text{occ}} \langle i|i \rangle = \sum_{A,B} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \sum_{i=1}^{\text{occ}} n_i c_{\mu i} c_{\nu i} \langle -|V \rangle \\ &= \sum_{A,B} \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} \sum_{i=1}^{\text{occ}} n_i P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} \end{aligned}$$

Τα διαγώνια στοιχεία $P_{\mu\mu} S_{\mu\mu}$ εκφράζουν το καθαρό πληθυσμό κατά Mulliken που αποκτούν οι συναρτήσεις βάσης στο μόριο. Ο χοντρικός πληθυσμός κατά Mulliken Q_μ για όλες τις συναρτήσεις βάσης προκύπτει από το διαμοιρασμό του κάθε ολικού πληθυσμού αλληλεπικάλυψης ($P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} + P_{\nu\mu} S_{\nu\mu}$) σε αυτήν τη συνάρτηση βάσης.

$$Q_\mu = P_{\mu\mu} S_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} \frac{1}{2} (P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} + P_{\nu\mu} S_{\nu\mu})$$

Το καθαρό ατομικό φορτίο Mulliken του ατόμου A προκύπτει από το άθροισμα του χοντρικού πληθυσμού για όλες τις συναρτήσεις βάσης που κεντρώνονται στο άτομο αυτό και την αφαίρεση του από το αντίστοιχο φορτίο Z_A του ατόμου:

$$Q_A^{\text{Mulliken}} = Z_A - \sum_{\mu \in A} Q_\mu$$

Πληθυσμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών: Η μέθοδος των φυσικών τροχιακών δεσμού δημιουργήθηκε με σκοπό να δώσει μια καλύτερη ερμηνεία της ηλεκτρονιακής δομής του μορίου που μελετάται με βάση τις δομές Lewis. Οι δομές Lewis μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την ερμηνεία του χημικού δεσμού και για το λόγο αυτό η μέθοδος των φυσικών τροχιακών δεσμού (Natural Bond Orbital, NBO) χρησιμοποιείται για την ερμηνεία του Χημικού Δεσμού. Πρώτος εισήγαγε την έννοια των φυσικών τροχιακών ο Löwdin το 1955 προσπαθώντας μέσω αυτών να περιγράψει ένα μοναδικό σύνολο ορθοκανονικών συναρτήσεων ενός ηλεκτρονίου οι οποίες είναι εγγενείς στην κυματοσυνάρτηση N -ηλεκτρονίων $\psi(1,2,\dots,N)$. Με μαθηματικούς όρους οι συναρτήσεις αυτές μπορούν να θεωρηθούν ότι είναι τα ιδιοτροχιακά της $\hat{h}$ και άρα τα καλύτερα δυνατά για να περιγράψουν την ηλεκτρονιακή πυκνότητά της.

Η πληθυσμιακή ανάλυση των φυσικών τροχιακών αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε από τον Weinhold και τους συνεργάτες του^{71,72} και αποτελεί ένα ενδιαμέσο σε μία αλληλουχία μετασχηματισμών, που ξεκινάει από ένα σύνολο βάσης ατομικών τροχιακών, τα οποία μετασχηματίζονται σε διάφορα εντοπισμένα σύνολα βάσης, όπως τα φυσικά ατομικά τροχιακά (Natural Atomic Orbitals) τα οποία με τη σειρά τους μετασχηματίζονται σε φυσικά υβριδισμένα τροχιακά (Natural Hybrid Orbitals), σε φυσικά τροχιακά δεσμού (Natural Bond Orbitals) και

τελικά σε φυσικά ημι-εντοπισμένα μοριακά τροχιακά (NLMOs). Τα τελευταία μπορούν να μετασχηματιστούν σε φυσικά μη-εντοπισμένα τροχιακά (Natural Orbitals) ή σε κανονικά μοριακά τροχιακά (Molecular Orbitals). Παρακάτω δίνεται σχηματικά η πορεία των μετασχηματισμών αυτών.

$$\text{Σύνολο βάσης εισαγωγής} \rightarrow \text{NAOs} \rightarrow \text{NHOs} \rightarrow \text{NBOs} \rightarrow \text{NLMOs} \rightarrow \text{CMOs}$$

Όλα αυτά τα εντοπισμένα φυσικά σύνολα είναι πλήρη και ορθοκανονικά και περιγράφουν με μεγάλη ακρίβεια κάθε ιδιότητα της κυματοσυνάρτησης ψ .

Πιο ρεαλιστικά ατομικά φορτία προκύπτουν από σχήματα πληθυσμιακής ανάλυσης που, βασίζονται στην ηλεκτρονιακή πυκνότητα. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν οι μέθοδοι που αναπτύχθηκαν από τον Bader⁷³ (μέθοδος AIM), τον Hirshfeld,⁷⁴ τον Polizer και τους συνεργάτες,⁷⁵⁻⁷⁷ τον Van Alsenoy και τους συνεργάτες⁷⁸ και μέθοδος παραμόρφωσης πυκνότητας Vorodoi (VDD) που αναπτύχθηκε πρόσφατα.⁷⁹

Διπολικές και Πολυπολικές ροπές: Στα πλαίσια της προσέγγισης BO οι ηλεκτρικές διπολικές ροπές μ υπολογίζονται με βάση τη σχέση:

$$\begin{aligned} \mu &= e \sum_{\tilde{n}=1}^{\tilde{W}} Z_{\tilde{n}} \mathbf{R}_{\tilde{n}} - e \int \ell_i \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \ell_i dU \\ &= e \sum_{\tilde{n}=1}^{\tilde{W}} Z_{\tilde{n}} \mathbf{R}_{\tilde{n}} - e \int P_i(\mathbf{r}) \mathbf{r} dU \end{aligned}$$

Ο πρώτος και ο δεύτερος όρος στην παραπάνω σχέση εκφράζουν την πυρηνική και την ηλεκτρονιακή συνεισφορά στη διπολική ροπή ενός μορίου αντίστοιχα. Επίσης σε έναν κβαντοχημικό υπολογισμό υπολογίζονται ταυτόχρονα πέραν της διπολικής ροπής και οι πολυπολικές ροπές (τετραπολική, εξαπολική και δωδεκαπλή). Το πλήρες σύνολο των ηλεκτρικών ροπών είναι απαραίτητο για την πλήρη και ακριβή περιγραφή της κατανομής του φορτίου σε ένα μόριο.

Μοριακά Ηλεκτροστατικά Δυναμικά (MEP): Τα μοριακά ηλεκτροστατικά δυναμικά είναι η ενέργεια που «αισθάνεται» ένα στοιχειώδες θετικό φορτίο (ηλεκτρονιόφιλο) σε οποιοδήποτε σημείο του μοριακού χώρου. Τα MEP ορίζονται από τη σχέση:

$$MEP = \sum_{\tilde{n}=1}^{\tilde{W}} \frac{Z_{\tilde{n}}}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\tilde{n}}|} - \int \frac{d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|}$$

όπου ο πρώτος και ο δεύτερος όρος στην παραπάνω σχέση εκφράζουν την πυρηνική και την ηλεκτρονιακή συνεισφορά στο MEP του μορίου.

Το ηλεκτροστατικό δυναμικό αποτελεί φυσική ιδιότητα ενός μορίου που σχετίζεται με το πώς ένα μόριο «βλέπεται» ή «αισθάνεται» από κάποιο άλλο είδος που το προσεγγίζει και ως εκ τούτου είναι πολύ χρήσιμη ιδιότητα για την αναγνώριση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των μορίων και την μοριακή αναγνώριση. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις είναι πρωτίστως υπεύθυνες για τις αλληλεπιδράσεις μακρινών- αποστάσεων μεταξύ των μορίων. Το ηλεκτροστατικό δυναμικό μεταβάλλεται στο μοριακό χώρο και μπορούμε να το οπτικοποιήσουμε όπως ακριβώς οπτικοποιούμε την κατανομή της ηλεκτρονιακής πυκνότητας του μορίου. Το τμήμα του μορίου που έχει αρνητική επιφάνεια ηλεκτροστατικού δυναμικού θα είναι επιδεκτικό ηλεκτρονιόφιλης προσβολής.

Πολωσιμότητες και Υπερπολωσιμότητες: Οι στατικές διπολικές πολωσιμότητες και υπερπολωσιμότητες ορίζονται ως συντελεστές (ταυιστές) στη σχέση ανάπτυξης της ολικής ενέργειας ενός συστήματος $E(\vec{F})$ σε όρους της έντασης του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου:

$$E(\vec{F}) = E(0) - \mu_i F_i - \frac{1}{2} \alpha_{ij} F_i F_j - \frac{1}{3!} \beta_{ijk} F_i F_j F_k - \frac{1}{4!} \gamma_{ijkl} F_i F_j F_k F_l - \dots$$

όπου $E(0)$ είναι η ενέργεια του συστήματος απουσία του ηλεκτρικού πεδίου, $\vec{F}$ είναι το διάνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου, F_i, F_j, F_k είναι οι καρτεσιανές του συνιστώσες, μ_i και α_{ij} είναι οι συνιστώσες της διπολικής ροπής και της πολωσιμότητας αντίστοιχα και β_{ijk} και γ_{ijkl} είναι οι συνιστώσες της πρώτης και δεύτερης υπερπολωσιμότητας αντίστοιχα. Ο ακριβής κβαντοχημικός υπολογισμός των συνιστωσών αυτών είναι πολύ χρονοβόρος. Για τον υπολογισμό των α_{ij} , β_{ijk} και γ_{ijkl} χρησιμοποιείται αριθμητική διαφορίση της ολικής ενέργειας του συστήματος ως προς την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου σε μηδενικό πεδίο. Το ηλεκτρικό πεδίο εισάγεται στο τμήμα ενός ηλεκτρονίου της Χαμιλτονιανής με την εισαγωγή του παρακάτω τελεστή που εκφράζει τη διπολική ροπή κατά μήκος των αξόνων X και Y :

$$H(n, m) = H(0) + \xi(nX + mY)$$

όπου n και m είναι ακέραιοι αριθμοί, $n, m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$, και $\xi \sim 0.001$ a.u. Οι μεταβλητές n και m χρησιμοποιούνται για να δημιουργήσουν ένα πλέγμα (grid) σημείων ενέργειας για την αριθμητική διαφορίση κατά τον υπολογισμό της πολωσιμότητας και των υπερπολωσιμότητων του μορίου. Οι παράμετροι του αναπτύγματος της ενέργειας λαμβάνονται ως οι παρακάτω παράγωγοι:

$$\mu \approx -\frac{\partial E}{\partial \xi}, \quad \alpha \approx -\frac{\partial^2 E}{\partial \xi^2}, \quad \beta \approx -\frac{\partial^3 E}{\partial \xi^3}, \quad \gamma \approx -\frac{\partial^4 E}{\partial \xi^4}$$

Οι μέσες τιμές της πολωσιμότητας $\langle \alpha \rangle$ και της δεύτερης υπερπολωσιμότητας $\langle \gamma \rangle$ ορίζονται από τις παρακάτω σχέσεις:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

$$\langle \gamma \rangle = \frac{1}{5}(\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2\gamma_{xxyy})$$

1.3.3. Χρονο-εξαρτώμενοι υπολογισμοί DFT (TD-DFT): Η θεωρία της χρονο-εξαρτώμενης γραμμικής απόκρισης (Time-dependent Linear Response Theory, LR-TDDFT) αποτελεί πανίσχυρο εργαλείο για τον υπολογισμό των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων (ηλεκτρονικά φάσματα) και τις δυναμικές πολωσιμότητες και υπερπολωσιμότητες.

Ο υπολογισμός των ηλεκτρονικών φασμάτων είναι αρκετά δύσκολος. Το πρόβλημα προκύπτει από το γεγονός ότι για τον υπολογισμό της πυκνότητας και της ενέργειας με τους *ab initio* υπολογισμούς ελαχιστοποιείται η ενέργεια ως προς την πυκνότητα. Όταν λοιπόν εκτελείται ένας τέτοιος υπολογισμός της ενέργειας και της πυκνότητας μιας διεγερμένης κατάστασης θα πρέπει να υπάρχει κάτι στους υπολογισμούς που να μην επιτρέπει την μετάπτωση της διεγερμένης κατάστασης στη βασική κατάσταση. Ένας ρεαλιστικός κβαντοχημικός χειρισμός των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων στα άτομα και μόρια απαιτεί την κατάλληλη εισαγωγή των στατικών και δυναμικών φαινομένων στην ενέργεια ανταλλαγής. Αυτό απαιτεί την εκτέλεση εκτεταμένων υπολογισμών αλληλεπίδρασης διαμορφώσεων πολλαπλής αναφοράς (multi-reference CI, MR-CI) ή υπολογισμών πλήρους δρώντος χώρου (Complete Active Space, CAS) σε συνδυασμό με υπολογισμούς PT2 (CAS-PT2) ώστε να επιτευχθεί ακρίβεια της τάξης των 0.1 eV στις ενέργειες διέγερσης.

Για τη μελέτη των ηλεκτρονικών φασμάτων των ενώσεων συναρμογής των στοιχείων μετάπτωσης μπορούμε να εφαρμόσουμε τέσσερεις τύπους κβαντοχημικών υπολογισμών:

- (1) τους παραλλακτικούς SCF, CI και MCSCF.
- (2) τους υπολογισμούς TD-DFT.⁸⁰⁻⁸²
- (3) τους υπολογισμούς συζευγμένων πλειάδων CCSD, EOM-CCSD.⁸³⁻⁸⁷
- (4) τους υπολογισμούς διαταραχών δεύτερης τάξης απλής κατάστασης (Single State, SS), ή πολλαπλών καταστάσεων (Multistate, MS), όπως είναι οι μέθοδοι SS-CASPT2 και MS-CASPT2.⁸⁸⁻⁹¹

Όλες οι παραπάνω μέθοδοι είναι ενσωματωμένες στα περισσότερα από τα διαθέσιμα πακέτα κβαντοχημικών υπολογισμών.

Η βασική ποσότητα στην LR-TDDFT είναι η συνάρτηση απόκρισης πυκνότητας-πυκνότητας

$$\chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') = \frac{\delta \rho(\mathbf{r}, t)}{\delta u_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t')} \Big|_{u_0}$$

η οποία συνδέει την απόκριση πρώτης τάξης της πυκνότητας στην εφαρμοζόμενη διαταραχή,

$$\delta(\mathbf{r}, t) = \int d^3\mathbf{r}' dt' \chi(\mathbf{r}, t, \mathbf{r}', t') \delta u(\mathbf{r}', t')$$

Η φυσική συνάρτηση απόκρισης σχετίζεται με την μη-αλληλεπιδρώσα συνάρτηση απόκρισης KS με βάση τη σχέση τύπου Dyson:

$$\chi^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \chi_s^{-1}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) - \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} - f_{xc}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \omega)$$

Η δυναμική διπολική πολωσιμότητα είναι οι συναρτήσεις απόκρισης που σχετίζουν το εξωτερικό πεδίο με τη μεταβολή του μοριακού διπόλου:

$$\delta \mu_x(\omega) = \alpha_{xz}(\omega) \epsilon_z(\omega)$$

$$\text{όπου } \alpha_{xz}(\omega) = -\sum_{ij,kl} \chi_{ij} \chi_{ij,kl}(\omega) z_{kl} \text{ και } \chi_{ij} = \langle \Psi_i | \hat{\mathbf{D}} | \Psi_j \rangle$$

Σύμφωνα με τη σχέση του αθροίσματος-επι-καταστάσεων (Sum-Over-States, SOS):

$$\bar{\alpha}(\omega) = \sum_I \frac{f_I}{\omega_I^2 - \omega^2}$$

$$\omega_I = E_I - E_0$$

$$f_I = \frac{2}{3} \omega_I (\langle \Psi_0 | \hat{\mathbf{D}} | \Psi_I \rangle^2 + \langle \Psi_0 | \hat{\mathbf{D}} | \Psi_I \rangle^2 + \langle \Psi_0 | \hat{\mathbf{D}} | \Psi_I \rangle^2)$$

Ως εκ τούτου οι πόλοι της πολωσιμότητας (που είναι ίδιοι είναι ίδιοι όπως για $\chi(\omega)$) καθορίζουν τις ενέργειες των διεγέρσεων του συστήματος.

Οι εξισώσεις της TDDFT είναι στην πράξη οι εξισώσεις Casida. Γράφοντας τη δυναμική πολωσιμότητα στη βάση KS προκύπτει η παρακάτω σχέση:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A}(\omega) & \mathbf{B}(\omega) \\ \mathbf{B}^*(\omega) & \mathbf{A}^*(\omega) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\mathbf{X}}_I \\ \bar{\mathbf{Y}}_I \end{bmatrix} = \omega_I \begin{bmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{\mathbf{X}}_I \\ \bar{\mathbf{Y}}_I \end{bmatrix}$$

με

$$A_{i\alpha\sigma, j\beta\tau}(\omega) = \delta_{\sigma\tau} \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} (\epsilon_{\alpha\sigma} - \epsilon_{i\sigma}) + (ia | f_H + f_{xc}^{\sigma\tau}(\omega) | jb)$$

$$B_{i\alpha\sigma, j\beta\tau}(\omega) = (ia | f_H + f_{xc}^{\sigma\tau}(\omega) | jb)$$

$$f_{xc}^{\sigma\tau}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega a(t_1-t_2)} \frac{\delta^2 A_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow]}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r}_1, t_1) \delta \rho_{\tau}(\mathbf{r}_2, t_2)} \delta(t_1 - t_2)$$

Στην αδιαβατική προσέγγιση ο πυρήνας (kernel) της TDDFT είναι ανεξάρτητος του χρόνου και ως εκ τούτου ο αριθμός των λύσεων των εξισώσεων casida είναι ίσος με τις διαστάσεις των μητρών.

Χρησιμοποιώντας ένα κλάσμα της ακριβούς ανταλλαγής στα συναρτησιακά οδηγεί στη σχέση:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{A}(\omega) & \mathbf{B}(\omega) \\ \mathbf{B}^*(\omega) & \mathbf{A}^*(\omega) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{X}_I \\ \vec{Y}_I \end{bmatrix} = \omega_I \begin{bmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vec{X}_I \\ \vec{Y}_I \end{bmatrix}$$

όπου τώρα,

$$\begin{aligned} A_{i\alpha\sigma,jb\tau}(\omega) &= \delta_{\sigma\tau}\delta_{ij}\delta_{ab}(\varepsilon_{\alpha\sigma} - \varepsilon_{i\sigma}) + (ia|f_H + f_{xc}^{\sigma\tau}(\omega)|jb) - c_x\delta_{\sigma,\tau} \left[(ib|f_H|ba) + (ia|f_x^{\sigma\sigma}|bj) \right] \\ B_{i\alpha\sigma,jb\tau}(\omega) &= (ia|f_H + f_{xc}^{\sigma\tau}(\omega)|jb) - c_x\delta_{\sigma,\tau} \left[(ib|f_H|ba) + (ia|f_x^{\sigma\sigma}|bj) \right] \end{aligned}$$

Ο συντελεστής c_x είναι αυτός που ρυθμίζει την ακριβή ανταλλαγή στο kernel της TDDFT.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Niu, S.; Hall, M. B. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 353.
2. Loew, G. H.; Harris, D. L. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 407.
3. Siegbahn, P. E. M.; Blomberg, M. R. A. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 421.
4. Torrent, M.; Solà, M.; Frenking, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 439.
5. Rohmer, M.-M.; Bènard, M.; Poblet, J.-M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 495.
6. Dedieu, A. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 543.
7. Maseras, A.; Lledós, A.; Clot, E.; Eisenstein, O. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 601.
8. Alonso, J. A. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 637.
9. Harrison, J. F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 679.
10. Frenking, G.; Fröhlich, N. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.
11. Hush, N. S.; Reimers, J. R. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 775.
12. Ceulemans, A.; Chibotaru, L. F.; Heylen, G. A.; Pierloot, K.; Vanquickenborne, L. G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 787.
13. Cundari, T. R. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 807.
14. Comba, P.; Remaenyi, R. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 9.
15. Ellis, D. E.; Warschkow, O. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 31.
16. Autschbach, J.; Ziegler, T. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 83.
17. Daniel C. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 143.
18. Newton, M. D. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 167.
19. Ciofini, I.; Daul, C. A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 187.
20. Lovell, T.; Himo, F.; Han, W.-G.; Noodleman, L. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 211.
21. Erras-Hanauer H.; Clark, T.; van Eldik, R. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 233.
22. Georgakaki, I. P.; Thomson, L. M.; Lyon, E. J.; Hall, M. B.; Darensbourg, M. Y. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 255.
23. Friesner, R. A.; Baik, M.-H.; Gherman, B. F.; Guallar, V.; Wirstam, M.; Murphy, R. B.; Lippard, S. J. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 267.
24. Boone, A. J.; Chang, C. H.; Greene, S. N.; Herz, T.; Richards, N. G. J. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 291.
25. Webster, C.; Hall, M. B. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 315.
26. Renhold, J.; Barthel, A.; Mealli, C. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 333.
27. Harvey, J. N.; Poli, R.; Smith, K. M. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *238-239*, 347.

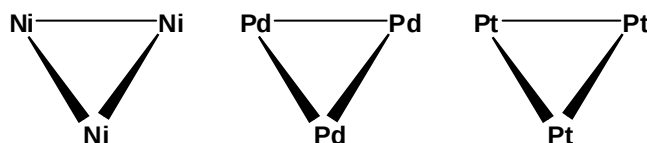
28. Sapunov, V. N.; Schmid, R.; Kirchner, K.; Nagashima, H. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 363.
29. Macchi, P.; Sironi, A. *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 238-239, 383.
30. Tsipis, C. A. *Comments Inorg. Chem.* **2004**, 25, 19.
31. Tsipis, C. A. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, 108, 163.
32. Koga, K.; Morokuma, K. *Chem. Rev.* **1991**, 91, 823.
33. Gordon, M. S.; Cundari, T. R. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 147, 87.
34. Noodleman, L.; Lovell, T.; Han, W.-G.; Li, J.; Himo, F. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 459.
35. Solomon, E. I.; Szilagyi, R. K.; DeBeer George S.; Basumallick, L. *Chem. Rev.* **2004** 104, 419.
36. Cramer C. J. *Essentials of Computational Chemistry*, Wiley, Chichester 2002
37. Feller D.; Davidson, E. R. in *Reviews in Computational Chemistry*, Lipkowitz K. B.; Boyd D. B. (Eds.), vol 1 VCH, New York. 1990
38. <https://bse.pnl.gov/bse/portal>
39. Stevens W. J.; Krauss, M.; Basch, H.; Jasien, P. G. *Can. J. Chem.*, **1992**, 70, 612.
40. Frenking G.; Antes, I.; Bohme, M.; Dapprich, S.; Ehlers, A. W.; Jonas, V.; Neuhaus, A.; Otto, M.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Vyboischlukov, S. F. in *Reviews in Computational Chemistry*, Lipkowitz K. B.; Boyd D. B. (Eds.), vol 8 VCH, New York 1996.
41. Möller C.; Plesset, M. S. *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618.
42. Bartlett R. J.; Stanton, J. F. in *Reviews in Computational Chemistry*, Lipkowitz K. B.; Boyd D. B. (Eds.) 1994, vol 5, p. 65, VCH, New York.
43. Čížek J. *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 4526.
44. Čížek J. *Adv. Chem. Phys.* **1969**, 14, 35.
45. Čížek J.; Paldus, J. *Int. J. Quantum. Chem.* **1971**, 5, 359.
46. Dewar M. J. S.; Thiel, W. J. *Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4899.
47. Thiel W. in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Schleyer P. V. R.; Allinger, N. L.; Clark, T.; Gasteiger, J.; Kollman, P. A.; Schaefer, H. F. III; Schreiner, P. R. (eds.), 1998, vol 3, p.1599, Wiley, Chichester.
48. Dewar M. J. S.; Zoebisch, E. G.; Healy, E. F.; Stewart, J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985** 107, 3902.
49. Holder A. J.; in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Schleyer P. V. R.; Allinger, N. L.; Clark, T.; Gasteiger, J.; Kollman, P. A.; Schaefer, H. F. III; Schreiner, P. R. (eds.), 1998, vol 1, p.8, Wiley, Chichester.

50. Stewart J. J. P., 1989. *J. Comput. Chem.*, 10, 209.
51. Stewart J. J. P.; in *Encyclopedia of Computational Chemistry*, Schleyer P. V. R.; Allinger, N. L.; Clark, T.; Gasteiger, J.; Kollman, P. A.; Schaefer, H. F. III; Schreiner, P. R. (eds.), 1998, vol 3, p.2080, Wiley, Chichester.
52. Hehre W. J.; Yu, J. *Book of Abstracts, 210th ACS National Meeting*, Chicago, IL, 20/24 August, 1995, (Pt. 1).
53. Koch W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Wiley-VCH: Weinheim, 2000
54. Bartolotti L. J.; Flurchick, K. in *Reviews in Computational Chemistry*, Lipkowitz, K.B.; Boyd D.B. (Eds.), 1996., vol. 7, VCH, New York.
55. Parr R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
56. Ellis D. E. *Density Functional Theory of Molecules, Clusters, and Solids*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995.
57. Geerlings P.; De Proft, F.; Langenaeker, W. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1793.
58. Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, 11, 10757.
59. Vosko S. H., L. Wilk, and M. Nusair, 1980. *Can. J. Phys.* 58, 1200.
60. Perdew J. P., and Y. Wang, 1992. *Phys. Rev. B* 45, 13244.
61. Perdew J. P., and Y. Wang, 1986. *Phys. Rev. B* 33, 8800.
62. Perdew J. P., 1986. *Phys. Rev. B* 33, 8822.
63. Becke A. D., 1993. *J. Chem. Phys.*, 98, 5648.
64. Becke A. D., 1988. *Phys. Rev. B* 38, 3098.
65. Lee C., W. Yang, and R.G. Parr, 1988. *Phys. Rev. B* 37, 785.
66. Curtiss L. A., K. Raghavachari, P.C. Redfern, J.A. Pople, 1997. *J. Chem. Phys.* 106, 1063.
67. Schlegel H. B. 2003. *J. Comput. Chem.* 24, 1514.
68. Mulliken R. S., 1955. *J. Chem. Phys.*, 23, 1833. Mulliken R. S., 1955. *J. Chem. Phys.*, 23, 1841.
69. Mulliken R. S., 1955. *J. Chem. Phys.*, 23, 2338.
70. Mulliken R. S., 1955. *J. Chem. Phys.*, 23, 2343.
71. Reed A. F., R. B. Weinstock, and F. A. Weinhold, 1985. *J. Chem. Phys.*, 83, 735.
72. Reed A. F., L. A. Curtiss, and F. A. Weinhold, 1988. *Chem. Rev.*, 88, 899.
73. Bader R. F. W., 1990. *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Clarendon Press, Oxford, UK.
74. Hirshfeld F. L., 1977. *Theoret. Chim. Acta*, 44, 129.

75. Politzer P., and R. R. Harris, 1970. *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 6451.
76. Politzer P., and E. W. Stout, Jr., 1971. *Chem. Phys. Lett.*, 8, 519.
77. Politzer P., 1971. *Theoret. Chim. Acta*, 23, 203.
78. Rousseau B., A. Peeters, and C. Van Alsenoy, 2001. *J. Mol. Struct.*, 538, 235.
79. Fonseca C., G. J.-W. Handgraaf, E. J. Baerends, and F. M. Bickelhaupt, 2004. *J. Comput. Chem.*, 25, 189.
80. Jamorski C., M. E. Casida, and D. R. Salahub, 1996. *J. Chem. Phys.*, 104, 5134.
81. Casida M. E., 1996. *Recent Advances in Density Functional Methods*, World Scientific, Singapore.
82. Casida M. E., 1996. in: J.M.S. Ed. (Editor), *Recent developments and applications of modern DFT*, Elsevier Science, Amsterdam, pp. 391-434.
83. Comeau D. C., and R. J. Bartlett, 1993. *Chem. Phys. Lett.*, 207, 414.
84. Geertsen J., M. Rittby, and R. J. Bartlett, 1989. *Chem. Phys. Lett.*, 164, 57.
85. Sekino H., and R. J. Bartlett, 1984. *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, 18, 255.
86. Stanton J. F., and R. J. Bartlett, 1993. *J. Chem. Phys.*, 98, 7029.
87. Stanton J. F., and R. J. Bartlett, 1993. *J. Chem. Phys.*, 98, 9335.
88. Andersson K., P.-A. Malmqvist, B.O. Roos, A. J. Sadlej, and K. Wolinski, 1990. *J. Phys. Chem.*, 94, 5483.
89. Andersson K., P. A. Malmqvist, and B. O. Roos, 1992. *J. Chem. Phys.*, 96, 1218.
90. Andersson K., B. O. Roos, P.-A. Malmqvist, and P.-O. Widmark, 1994. *Chem. Phys. Lett.* 230, 391/ 434.
91. Finley J., P.-A. Malmqvist, B. O. Roos, L. Serrano-Andrés, 1998. *Chem. Phys. Lett.*, 288, 299.

1.4. ΤΡΙΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΠΛΕΙΑΔΕΣ ΩΣ ΔΟΜΙΚΕΣ ΜΟΝΑΔΕΣ ΣΤΗ ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΠΛΕΙΑΔΩΝ (CLUSTERS)

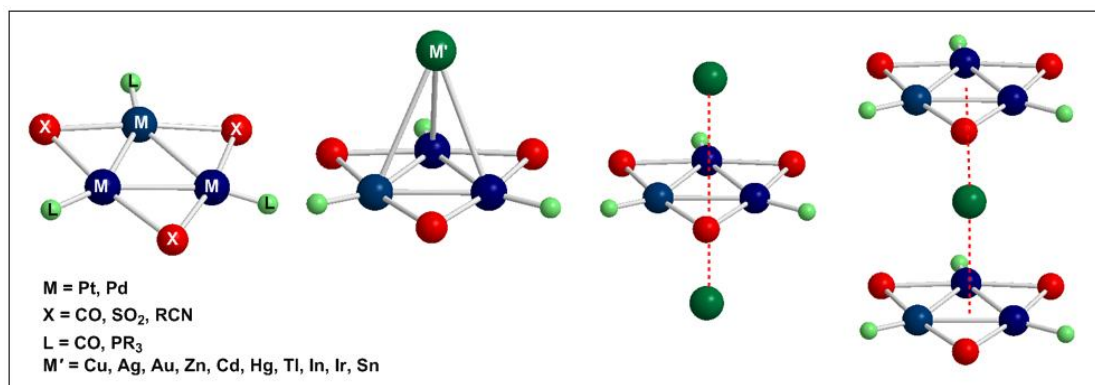
Ένα επαναλαμβανόμενο δομικό χαρακτηριστικό στη Χημεία των πλειάδων των στοιχείων μετάπτωσης της ομάδας 10 (Ni, Pd, Pt) του Πίνακα Περιοδικότητας με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση d^{10} είναι η τριγωνική τριμεταλλική πλειάδα M_3 (Σχήμα 1.2).¹⁻³



Σχήμα 1.2. Τριγωνικοί δακτύλιοι που σχηματίζουν τα στοιχεία της 10^{ης} ομάδας του Π. Π.

Μετά την πρωτοποριακή εργασία των Chatt και Chini⁴ ένας μεγάλος αριθμός τριγωνικών πλειάδων του λευκοχρύσου με γενικό τύπο $[Pt_3(\mu-X)_3L_3]$ αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία. Όλα αυτά τα clusters έχουν 42 ηλεκτρόνια σθένους, τεταρτοταγείς φωσφίνες ως ακραία ligands L, και CO ,⁴⁻¹³ SO_2 ,¹³⁻¹⁹ ή RCN ^{20,21} ως γεφυρωμένα ligands X.

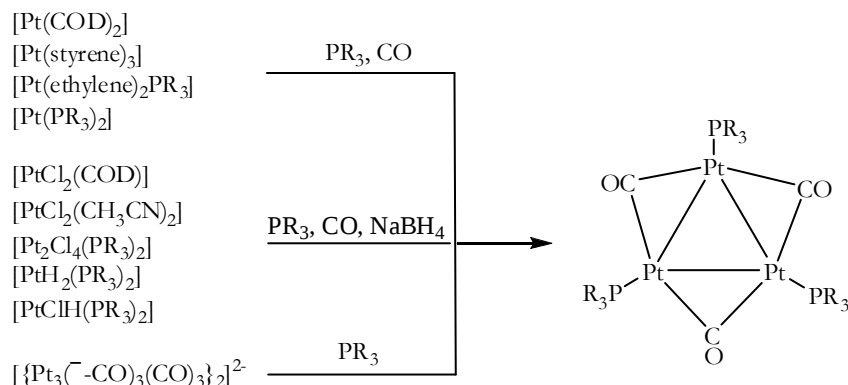
Το πλέον αξιοσημείωτο χαρακτηριστικό των ενώσεων αυτών είναι η ευκολία με την οποία σχηματίζουν ετερομεταλλικά clusters μεγαλύτερου μεγέθους. Οι γνωστές σκελετικές μονάδες που περιέχουν τις τριμεταλλικές δομικές μονάδες M_3 ($M = Pt, Pd$) καθώς επίσης και άλλα μέταλλα δίνονται Σχήμα 1.3.



Σχήμα 1.3. Τύποι ετερομεταλλικών adducts που σχηματίζουν τα clusters $\{3:3:3\}$

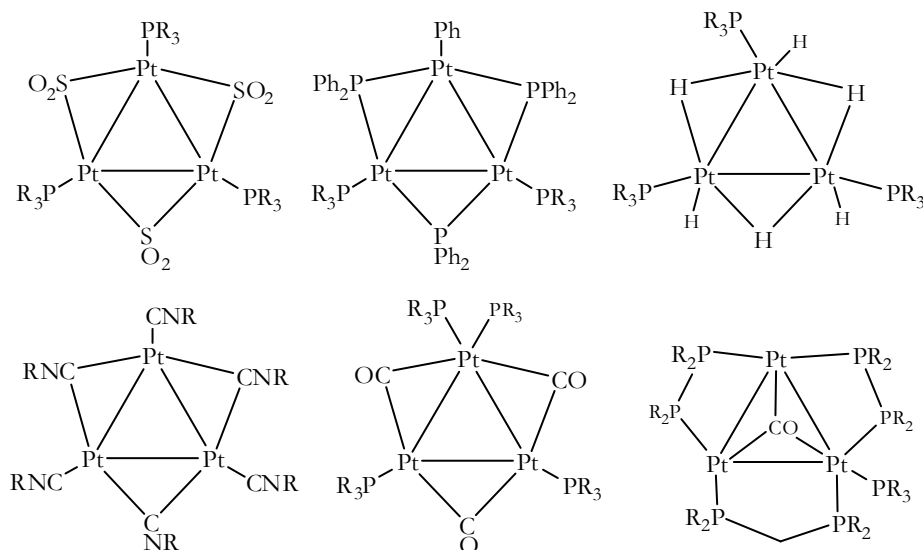
1.4.1. Pt_3 -CLUSTERS ΤΟΥ ΤΥΠΟΥ (3:3:3)

Τα πιο γνωστά Pt_3 -clusters είναι αυτά με το γενικό τύπο $[Pt_3(\mu-CO)_3(PR_3)_3]$ (3:3:3), τα οποία παρασκευάζονται εύκολα με μια ποικιλία αντιδράσεων, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.4.



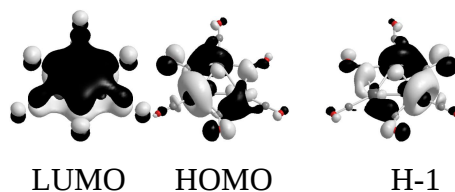
Σχήμα 1.4. Μέθοδοι παρασκευής των (3:3:3)-clusters

Υπάρχουν επίσης πολλά άλλα Pt_3 -clusters με γεφυρωμένα και ακραία ligands όχι CO και PR_3 αλλά άλλα ligands. Μερικά από τα clusters αυτά^{4,17,22-26} δίνονται στο Σχήμα 1.5.

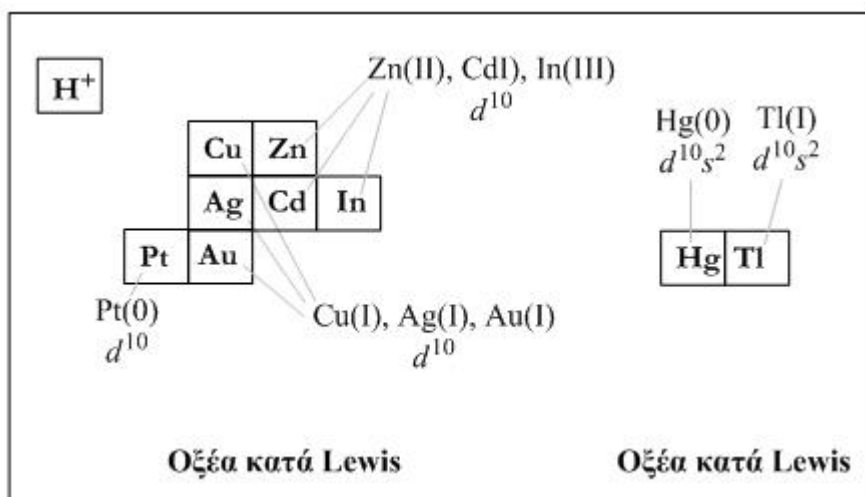


Σχήμα 1.5. Μερικά τριγωνικά clusters Pt_3 .

Η πλουσιότερη Χημεία των ετερομεταλλικών clusters είναι αυτή των ενώσεων του τύπου (3:3:3). Οι ενώσεις αυτές μπορούν να δράσουν τόσο ως «δότες» όσο και ως «δέκτες» ηλεκτρονίων. Οι ιδιότητες αυτές προκύπτουν από το γεγονός ότι οι ενώσεις αυτές διαθέτουν διπλά εκφυλισμένα κατεχόμενα τροχιακά, HOMO και H-1 (Σχήμα 1.6) ικανά να σχηματίσουν δοτικούς δεσμούς με άτομα, ιόντα ή ενώσεις δέκτες ηλεκτρονίων και LUMO (Σχήμα 1.6) δέκτη ηλεκτρονίων, προδίδοντας έτσι χαρακτηριστικά οξέος κατά Lewis στο τριγωνικό cluster Pt_3 . Τα μεταλλικά κέντρα, βάσεις ή οξέα κατά Lewis, με τα οποία μπορεί να αντιδράσει το τριγωνικό cluster Pt_3 δίνονται στο Σχήμα 1.7.



Σχήμα 1.6. Μετωπικά τροχιακά των τριγωνικών clusters Pt_3 .

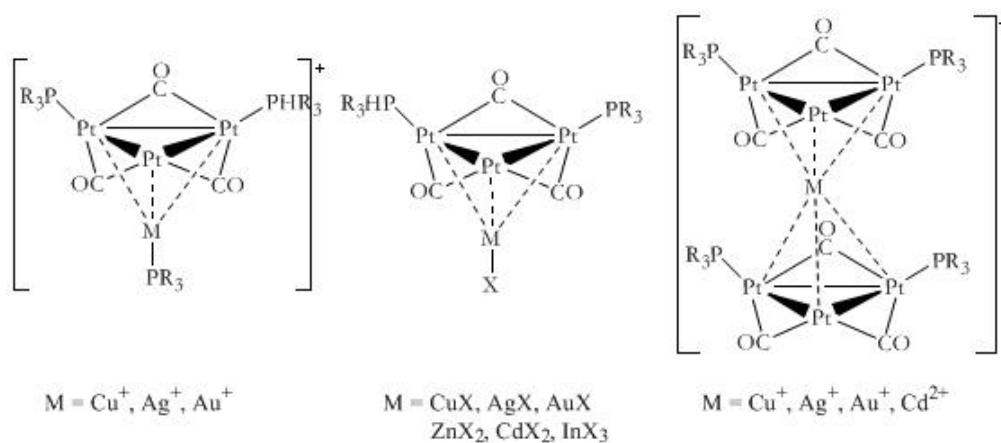


Σχήμα 1.7. Μεταλλικά κέντρα που σχηματίζουν ετερομεταλλικά clusters με τα τριγωνικά clusters $[Pt_3(\mu-L)_3(L)_3]$.

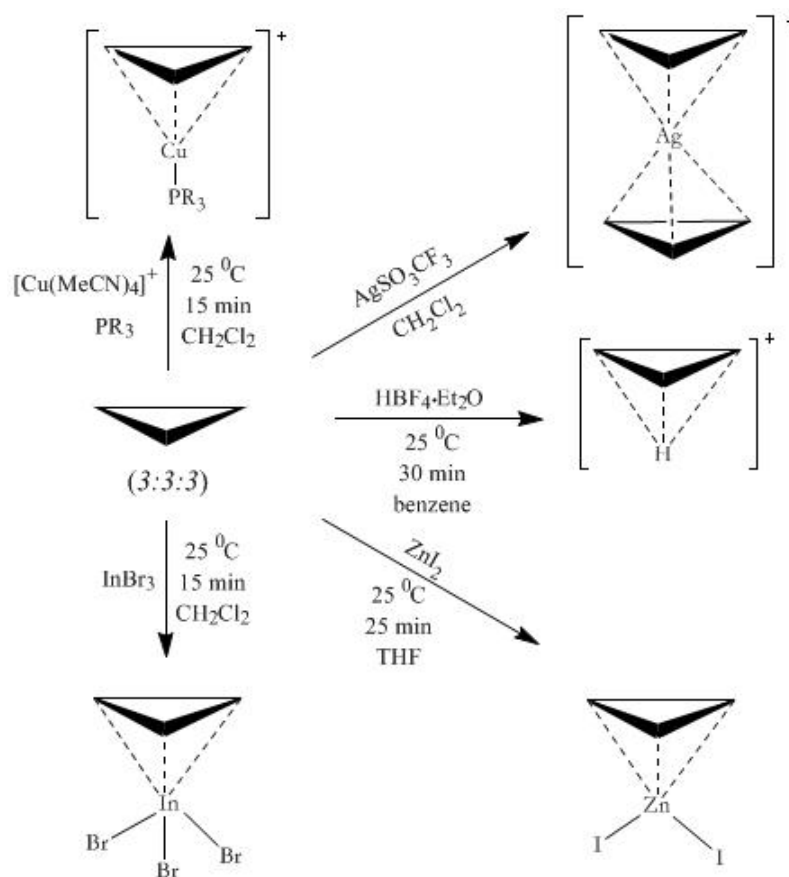
Τα clusters Pt_3 του τύπου (3:3:3) ως «δότες ηλεκτρονίων»

Τα clusters Pt_3 του τύπου (3:3:3) σχηματίζουν εύκολα ετερομεταλλικά clusters διαφόρων τύπων. Τα πιο κοινά με δομή μισού-σάντουιτς (half-sandwich) έχουν τη γενική σύσταση $[\{3:3:3\}ML]^+$, όπου M είναι Cu(I), Ag(I) ή Au(I) και L κάποιο Ligand όπως φωσφίνη κ.ά. Τα 3:3:3-σύνπλοκα επίσης μπορούν να συνδεθούν με τα μονοαλογονίδια των μετάλλων νομισματοκοπείου (Cu, Ag, Au), τα διαλογονίδια του ψευδαργύρου και καδμίου, και τα τριαλογονίδια του ινδίου.²⁷ Επίσης, τα κατιόντα του χαλκού(I), αργύρου(I), χρυσού(I) και καδμίου(II) σχηματίζουν με τα clusters Pt_3 του τύπου (3:3:3) σύνπλοκα τύπου σάντουιτς του τύπου $[\{3:3:3\}_2M]^+$ (Σχήμα 1.8).

Γενικά οι μέθοδοι παρασκευής των παραπάνω τύπων συμπλόκων είναι πολύ απλές και αυτό που χρειάζεται είναι η προσθήκη των κατάλληλων αντιδραστηρίων σε στοιχειομετρικές αναλογίες. Μερικές αντιπροσωπευτικές αντιδράσεις παριστάνονται στο Σχήμα 1.9.

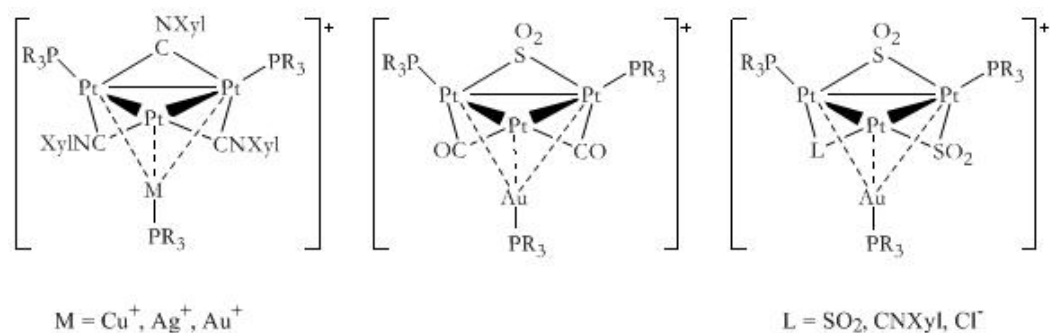


Σχήμα 1.8. Μερικά τριγωνικά clusters $[\{3:3:3\}\text{ML}]^+$ και $[\{3:3:3\}_2\text{M}]^+$.



Σχήμα 1.9. Αντιδράσεις των clusters $(3:3:3)$ με οξέα κατά Lewis.

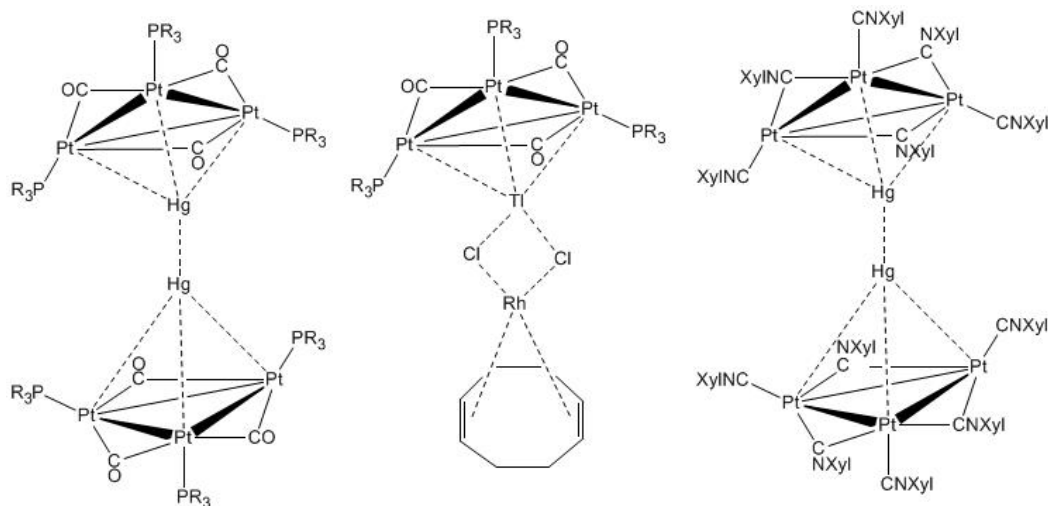
Ετερομεταλλικές ενώσεις του τύπου μισού-σάντουιτς σχηματίζουν επίσης και τριγωνικά Pt_3 clusters που περιέχουν Ligand γέφυρες SO_2 ή RNC .²⁸⁻³⁰ Αντιπροσωπευτικά επιλεγμένα σύμπλοκα του τύπου αυτού δίνονται στο Σχήμα 1.10. Όπως είναι αναμενόμενο η ικανότητα των clusters $(3:3:3)$ να δρουν ως βάσεις κατά Lewis επηρεάζεται από τη φύση τόσο των γεφυρωμένων όσο και των ακραίων Ligands.



Σχήμα 1.10. Μερικά τριγωνικά clusters $[\{3:3:3\}\text{ML}]^+$

Τα clusters Pt_3 του τύπου (3:3:3) ως «δέκτες ηλεκτρονίων»

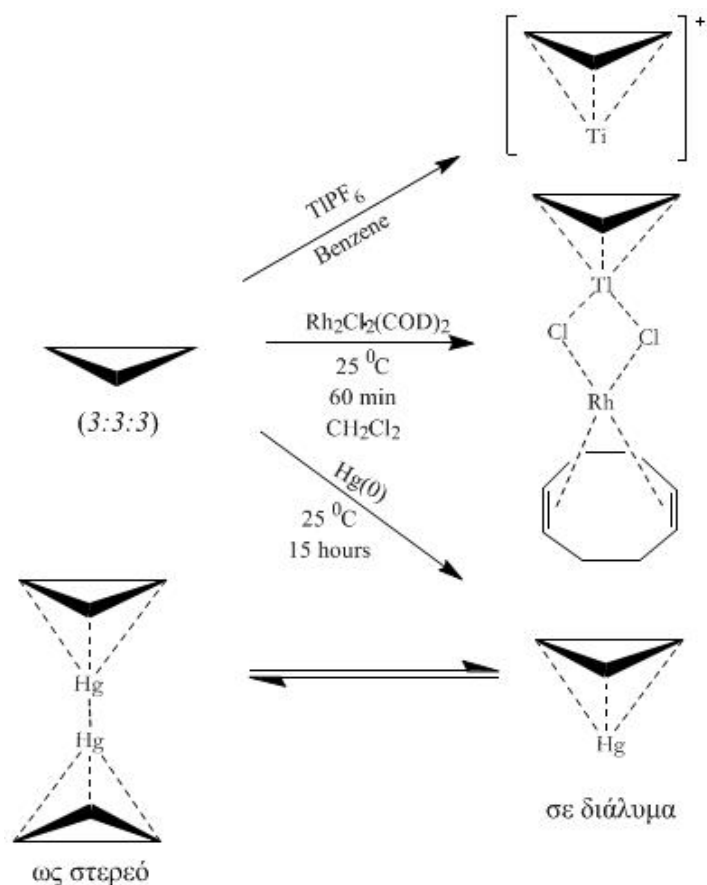
Τα clusters Pt_3 του τύπου (3:3:3) μπορούν να δράσουν και ως οξέα κατά Lewis αντιδρώντας με βάσεις κατά Lewis που είναι βαριά Β-μεταλλικά άτομα ή ιόντα με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση d^0s^2 , όπως είναι π.χ. τα $\text{Hg}(0)$ και $\text{Tl}(\text{I})$. Μερικά παραδείγματα ενώσεων που προκύπτουν από τις αντιδράσεις αυτές δίνονται στο Σχήμα 1.11.³¹⁻³³



Σχήμα 1.11. Σχηματισμός adducts από clusters $\{3:3:3\}$ που δρουν ως οξέα κατά Lewis

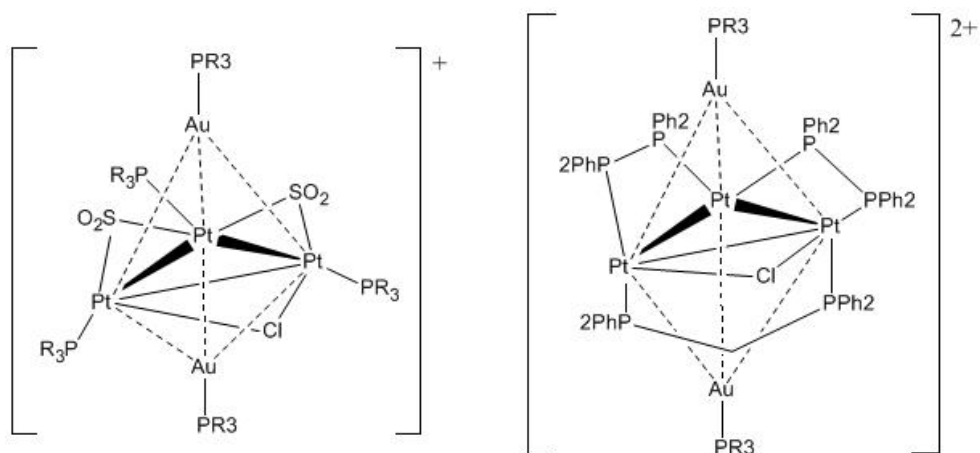
Οι μέθοδοι παρασκευής των παραπάνω τύπων συμπλόκων είναι επίσης πολύ απλές. Μερικές αντιπροσωπευτικές αντιδράσεις παριστάνονται στο Σχήμα 1.12.

Οι σύμπλοκες ενώσεις του υδραργύρου εμφανίζουν πολύ έντονα χρώματα από μπλε μέχρι μωβ. Έτσι, όταν διάλυμα των clusters Pt_3 του τύπου (3:3:3) εκτεθεί σε ίχνη ατμών υδραργύρου, η επιφάνεια του διαλύματος καθίσταται μπλε. Φαίνεται λοιπόν πολύ πιθανόν ο σχηματισμός των ενώσεων αυτών προσθήκης του υδραργύρου να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή πολύ ευαίσθητων ανιχνευτών ατμών υδραργύρου.



Σχήμα 1.12. Αντιδράσεις των clusters (3:3:3) με βάσεις κατά Lewis.

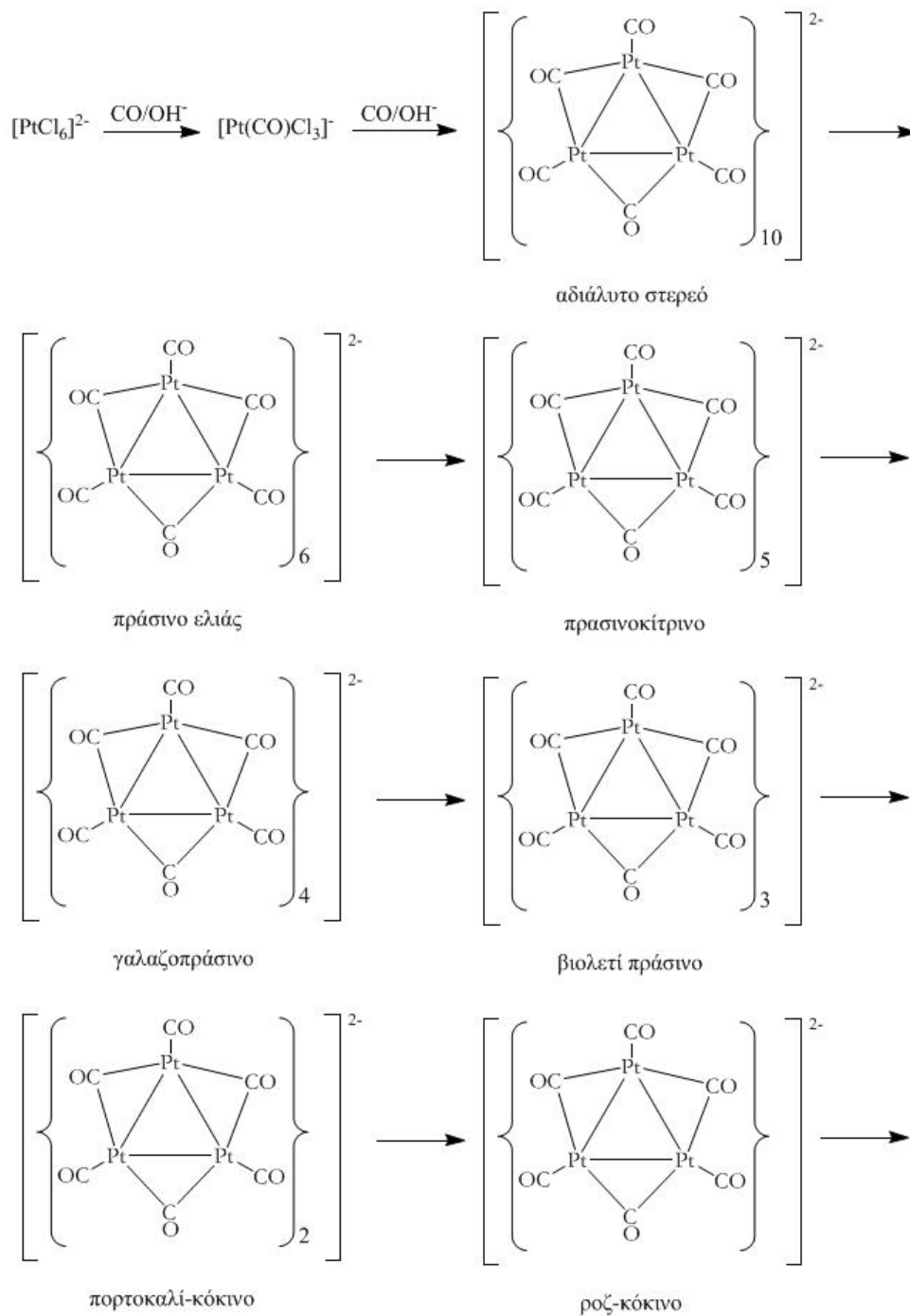
Τέλος είναι γνωστά τα clusters στα οποία η δομική μονάδα Pt_3 «ικαπελώνεται» (bicapped) και από τις δύο πλευρές με άλλα μέταλλα εκτός του υδραργύρου. Ωστόσο, τα clusters αυτά σχηματίζονται αποκλειστικά από τριγωνικά clusters που περιέχουν τα Ligands SO_2 ως γέφυρες ή όταν τα τριγωνικά clusters συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς μετάλλου-μετάλλου, όπως είναι τα σύμπλοκα που δίνονται στο Σχήμα 1.13.



Σχήμα 1.13. Δικαπελωμένα adducts που σχηματίζουν τα clusters {3:3:3}

Τα clusters Chini

Μια πολύ ενδιαφέρουσα σειρά συμπλόκων που περιέχουν τις τριγωνικές μονάδες Pt₃ είναι οι σύμπλοκες ενώσεις που παρασκευάστηκαν από τον Chini και τους συνεργάτες³⁴ του και καθιερώθηκαν ως clusters Chini. Μερικά clusters Chini και οι αντιδράσεις σχηματισμού τους δίνονται στο Σχήμα 1.14.

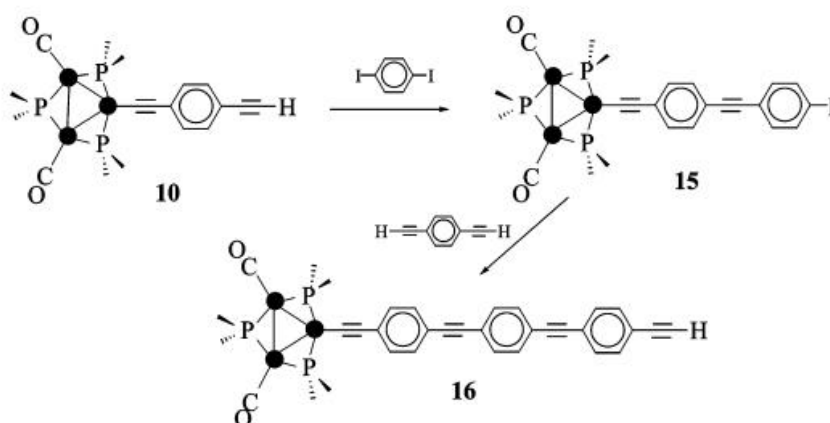


Σχήμα 1.14. Αντιδράσεις σχηματισμού των clusters Chini $[\{Pt_3(\mu-CO)_3(CO)_3\}_x]^{2-}$.

Τα διανιωνικά clusters Chini μπορούν να θεωρηθούν ως ισχυρές βάσεις κατά Lewis και ως εκ τούτου μπορούν να συνδυαστούν με τα ουδέτερα clusters $[\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3]$ τα οποία δρουν ως οξέα κατά Lewis και να προκύψουν τα διμερή σύμπλοκα. Αυτό μπορεί να συνεχιστεί και να προκύψουν έτσι τα τριμερή, τετραμερή κ.ο.κ. σύμπλοκα (Σχήμα 1.14).

Πρόσφατα ο Rabilloud και οι συνεργάτες του³⁵ μελέτησαν την επίδραση της επικάλυψης (coating) με καρβονύλια στα φάσματα απορρόφησης των clusters Chini $[\{\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3\}_n]^{2-}$ ($n = 1-4$) και των νανοσωματιδίων $[\text{Pt}_{13}(\text{CO})_{12}]^{2-}$ και $[\text{Pt}_{13}(\text{CO})_{24}]^{2-}$. Τα φάσματα υπολογίστηκαν με τη μέθοδο TDDFT τόσο στην αέρια φάση όσο και σε διάλυμα. Τα υπολογισθέντα φάσματα των clusters Chini $[\{\text{Pt}_3(\mu\text{-CO})_3(\text{CO})_3\}_n]^{2-}$ ($n = 1-4$) αναπαράγουν τα βασικά χαρακτηριστικά των φασμάτων που ελήφθησαν πειραματικά και καθιστούν εφικτή την πρόβλεψη του παράλληλου έναντι του κάθετου χαρακτήρα των μεταπτώσεων σε σχέση με τον άξονα του stacking. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η χαμηλή επικάλυψη, όπως αυτό συμβαίνει στο cluster $[\text{Pt}_{13}(\text{CO})_{12}]^{2-}$ δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στα φάσματα απορρόφησης στην ορατή περιοχή. Αντίθετα, η υψηλή επικάλυψη όπως αυτό συμβαίνει στο cluster $[\text{Pt}_{13}(\text{CO})_{24}]^{2-}$ παράγει νέες ταινίες.

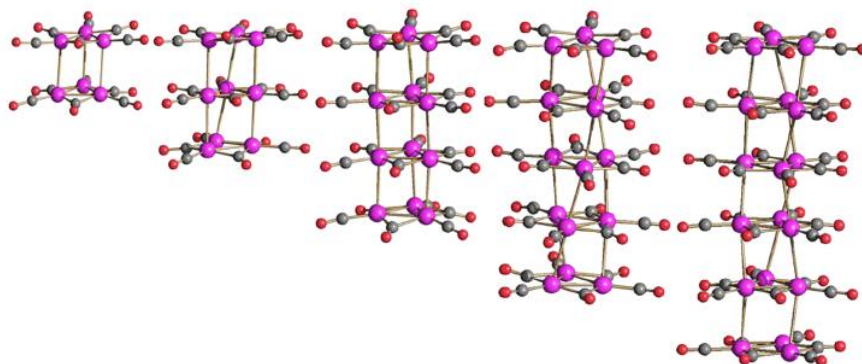
Οι Zanello et al.³⁶ παρασκεύασαν πρόσφατα χρήσιμες συνθόνες που περιέχουν την τριγωνική Pt_3 δομική μονάδα ξεκινώντας από τα γνωστά καρβονυλικά clusters $[\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_3]\text{Z}$ ($\{\text{Pt}_3\} = [\text{Pt}_3(\mu\text{-P}^t\text{Bu}_2)_3]^+$, $\text{Z} = \text{CF}_3\text{SO}_3$). Αυτά εύκολα μετατρέπονται στα μονοαλογονίδια $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}$, **1**, Br , **2**, I , **3**) αντιδρώντας με τα κατάλληλα αλογονούχα άλατα. Η αντίδραση σύζευξης του **2** με ακραία αλκίνη, παρουσία CuI , έδωσε σε πολύ καλές αποδόσεις τα σ -αλκινυλο παράγωγα $\{\text{Pt}_3\}(\text{CO})_2(\text{CCR})$ ($\text{R} = \text{SiMe}_3$, CC-SiMe_3 , C_6H_5 , $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-Br}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{-4-CCH}$, $2\text{-C}_4\text{H}_2\text{S-5-CCH}$, $9\text{-C}_{14}\text{H}_8\text{-10-CCH}$). Η σταδιακή επιμήκυνση της αρυλο-αλκινυλικής αλυσίδας επετεύχθη με αντιδράσεις σύζευξης Sonogashira, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο Σχήμα 1.15.



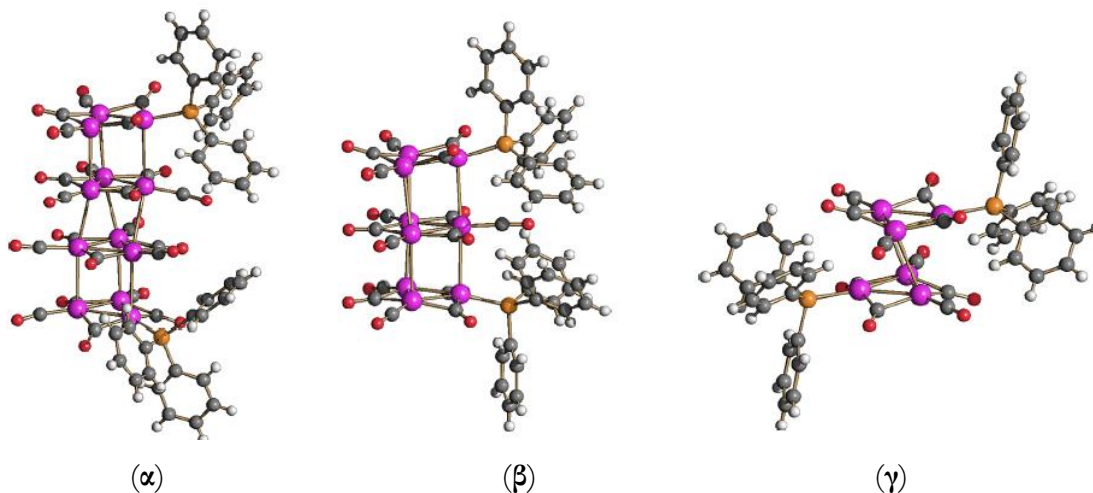
Σχήμα 1.15 Σταδιακή επιμήκυνση της αρυλο-αλκινυλικής αλυσίδας

Πολύ πρόσφατες μελέτες³⁷ έδειξαν ότι τα clusters Chini $[\{\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}\}]^{2-}$ ($n = 2-6$) αντιδρούν με τριφαινυλοφωσφίνη, PPh_3 και σχηματίζουν τα ανιωνικά cluster του γενικού τύπου

$[\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n-x}(\text{PPh}_3)_x]^{2-}$ ($n = 2-6$; $x = 1-3$). Περαιτέρω προσθήκη PPh_3 οδηγεί στην απόσπαση του ουδέτερου cluster $\text{Pt}_3(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$ και το σχηματισμό ανιονικών cluster μικρότερης πυρηνικότητας (nuclearity) των τύπων $\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ και $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ τα οποία χαρακτηρίστηκαν δομικά με τη βοήθεια διαφόρων πειραματικών τεχνικών. Οι μοριακές δομές των cluster Chini $[\{\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}\}]^{2-}$ ($n = 2-6$) δίνονται στο Σχήμα 1.16, ενώ οι μοριακές δομές των cluster $\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$, $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ και $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ φαίνονται στο Σχήμα 1.17.



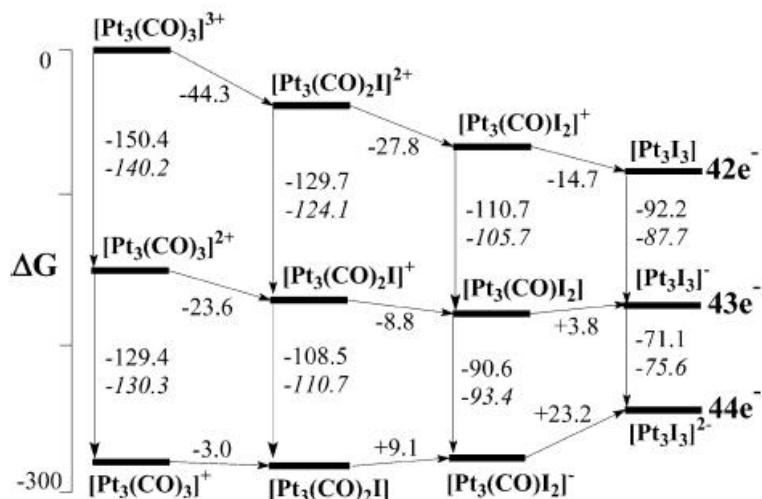
Σχήμα 1.16. Μοριακές δομές των cluster Chini $[\{\text{Pt}_{3n}(\text{CO})_{6n}\}]^{2-}$ ($n = 2-6$).



Σχήμα 1.17. Μοριακές δομές των cluster (α) $\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{22}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$, (β) $[\text{Pt}_9(\text{CO})_{16}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$ και (γ) $[\text{Pt}_6(\text{CO})_{10}(\text{PPh}_3)_2]^{2-}$.

Σε ακόμη πιο πρόσφατες μελέτες³⁸ περιγράφεται η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός τρις-φωσφίδο-γεφυρωμένων τριπυρηνικών συμπλόκων του γενικού τύπου $\text{Pt}_3(\mu\text{-PBut}_2)_3\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), τα οποία έχουν μόνο 42 ηλεκτρόνια σθένους, ενώ μέχρι σήμερα ανάλογα clusters έχουν 44e. Τα νέα σύμπλοκα προκύπτουν από τις αντιδράσεις οξείδωσης των συμπλόκων $\text{Pt}_3(\mu\text{-PBut}_2)_3(\text{CO})_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) με τα αντίστοιχα διαλογόνα X_2 . Οι δομές που προέκυψαν από τη μελέτη με ακτίνες-X βρίσκονται πολύ κοντά σε δομές με D_{3h} συμμετρία. Με υπολογισμούς DFT

μελετήθηκε επίσης ο μηχανισμός σχηματισμού των ενώσεων αυτών και εντοπίστηκαν όλα τα ενδιάμεσα προϊόντα. Στο Σχήμα 1.18 δίνονται οι ενεργειακοί χάρτες για όλα τα πιθανά στάδια οξειδοαναγωγής/αντικατάστασης για τα σύμπλοκα $\text{Pt}_3(\text{CO})_n\text{I}_{3-n}]^{x-n}$, $n = 0 \rightarrow 3$, $x = 1 \rightarrow 3$.



Σχήμα 1.18. Ενεργειακοί χάρτες για όλα τα πιθανά στάδια οξειδοαναγωγής/αντικατάστασης για τα σύμπλοκα $\text{Pt}_3(\text{CO})_n\text{I}_{3-n}]^{x-n}$, $n = 0 \rightarrow 3$, $x = 1 \rightarrow 3$.

1.4.2. Pt₃Tl KAI Pt₃TlPt₃ CLUSTERS

Η φύση του δεσμού που σχηματίζεται κατά την αλληλεπίδραση του θαλίου με το λευκόχρυσο (δεσμός Pt-Tl) προκάλεσε το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών στο πλαίσιο της κατανόησης της φύσης των αλληλεπιδράσεων μετάλλου-μετάλλου κλειστής στιβάδας. Από τα δεδομένα των δομικά χαρακτηρισμένων παραδειγμάτων προέκυψε ότι οι μεταλλοφιλικές δυνάμεις που διέπουν τις αλληλεπιδράσεις Tl...Pt μπορούν να ταξινομηθούν με βάση τις βαθμίδες οξείδωσης των δύο μετάλλων σε τέσσερις διακριτές ομάδες:³⁹

Ομάδα 1: $d^0s^2 \text{Tl(I)}-d^0\text{Pt(0)}$

Ομάδα 2: $d^0s^2 \text{Tl(I)}-d^8\text{Pt(II)}$

Ομάδα 3: $d^0s^0 \text{Tl(III)}-d^8\text{Pt(II)}$

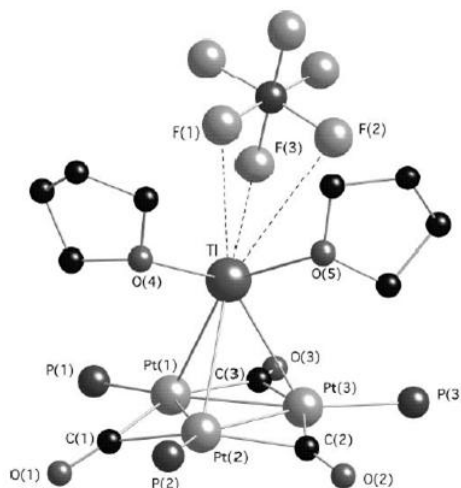
Ομάδα 4: $d^0s^1 \text{Tl(II)}-d^8\text{Pt(II)}$

Η ανάπτυξη της Χημείας^{1,2,40} των τριγωνικών clusters Pt₃ με πρωτοπόρους τους Chatt και Chini⁴ το 1970 για τριγωνικά Pt₃ σύμπλοκα με Ligands CO/PR₃ και από τους Chini και Longoni^{34,41-43} το 1974 για τριγωνικά Pt₃ σύμπλοκα με Ligands mono CO οδήγησε στο σχηματισμό μιας νέας τάξης διμεταλλικών clusters Pt₃M'Pt₃ τύπου σάντουιτς, $[(\mu_6\text{-M}')\text{Pt}_6(\mu_2\text{-CO})_6\text{L}_6]^{n+}$ όπου δύο μη συνδεδεμένα τριγωνικά clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_3\text{L}_3]$ (L = PR₃) σχηματίζουν σάντουιτς με μεταλλικό άτομο M'.

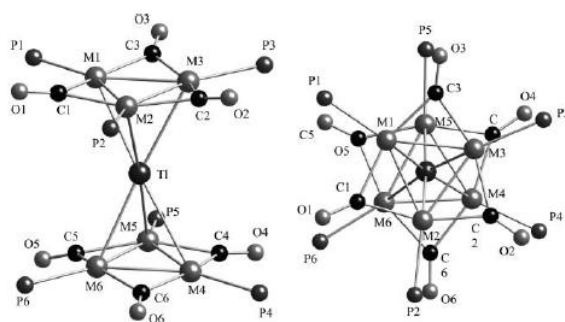
Ο Puddephatt και οι συνεργάτες του^{44,45} παρασκεύασαν το 1996 cluster του τύπου Pt_3TlPt_3 και έδειξαν ότι το ουδέτερο σύμπλοκο $[(\text{Pt}_6(\mu_2\text{-CO})_6(\mu_2\text{-dppp})_2(\text{dppp})_2)]$ που περιέχει δύο ξεχωριστά σύμπλοκα $[(\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{dppp}))]$ γεφυρωμένα με δύο $\mu_2\text{-dppp}$ Ligands (όπου dppp είναι το διδραστικό Ligand $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ με $n = 3$) δρα ως “Venus flytrap” κατά την αντίδρασή του με TlPF_6 και σχηματίζει το στηριγμένο (braced) $[(\text{Pt}_6(\mu_2\text{-CO})_6(\mu_2\text{-dppp})_2(\text{dppp})_2)]$ σάντουιτς $[(\mu_6\text{-Tl})\text{Pt}_6(\mu_2\text{-CO})_6(\mu_2\text{-dppp})_3]^+$ και ελεύθερο dppp. Η κρυσταλλογραφική μελέτη του άλατος με $[\text{BF}_4]^-$ του συμπλόκου αυτού έδειξε ότι το $5d^{10}6s^2\text{Tl(I)}$ παγιδεύεται (encapsulated) σε έναν κλωβό τύπου κρυπτού (cryptate) που αποτελείται από δύο τριγωνικά clusters Pt_3 που συνδέονται με τρεις $(\text{CH}_2)_3$ ράβδους κλωβού. Επίσης οι ερευνητές αυτοί έδειξαν ότι το παγιδευμένο Tl(I) πυροδοτεί τη διεργασία της παγίδευσης και ότι απουσία του φαινομένου του κρυπτού οδηγεί σε χαλαρή σύνδεση του Tl(I) με το cluster Pt_3 πράγμα που σημαίνει ότι η ύπαρξη του συμπλόκου $[(\mu_6\text{-Tl})\text{Pt}_6(\mu_2\text{-CO})_6(\mu_2\text{-dppp})_3]^+$ είναι συνέπεια της παρουσίας των γεφυρωμένων $\mu_2\text{-dppp}$ Ligands. Ο Puddephatt και οι συνεργάτες του⁴⁶ στη συνέχεια παρασκεύασαν το ασταθές στηριγμένο σύμπλοκο $[(\mu_6\text{-Tl})\text{Pt}_6(\mu_2\text{-CO})_6(\mu_2\text{-dppm})_3]^+$ (όπου dppm είναι η διφωσφίνη $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)\text{PPh}_2$ που περιέχει μία μόνο μεθυλενική ομάδα) στο οποίο το Tl(I) ενώνεται εξωτερικά με την κάθε μία τριγωνική Pt_3 μονάδα, μια και το μέγεθος του κλωβού του κρυπτού που είναι πολύ μικρό δεν επιτρέπει τη σύνδεση του Tl(I) στο εσωτερικό του κλωβού.

Από πιο πρόσφατες μελέτες των αντιδράσεων β-δικετονικών συμπλόκων του Tl(I) με το ακόρεστο από άποψη συναρμογής σύμπλοκο $[(\text{Pt}_3(\mu_3\text{-CO})(\mu_2\text{-dppm})_3)]^{2+}$ (το πρώτο γνωστό σύμπλοκο που περιέχει τριπλά ενωμένο CO) ο Puddephatt και οι συνεργάτες του⁴⁷ απομόνωσαν και ταυτοποίησαν τη δομή δύο ακόμη συμπλόκων τύπου σάντουιτς ανοικτής πλευράς (open-face) TlPt_3 με μοριακούς τύπους $[(\mu_3\text{-Tl})(\text{acac})(\text{OH}_2)\{\text{Pt}_3(\mu_3\text{-CO})_6(\mu_2\text{-dppm})_3\}]^+$ και $[(\mu_3\text{-Tl})(\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Bu})\text{O})(\text{O}_2\text{CCF}_3)\{\text{Pt}_3(\mu_3\text{-CO})_6(\mu_2\text{-dppm})_3\}]^+$, όπου acac είναι το διμεθυλο-ακετονικό ligand. Η τριγωνική διευθέτηση των ατόμων οξυγόνου γύρω από το Tl(I) στα δύο αυτά clusters τους οδήγησε στο να προτείνουν ότι το Tl(I) χρησιμοποιεί sp^3 υβριδισμένα τροχιακά για το σχηματισμό των δεσμών με τα τρία άτομα οξυγόνου, ενώ το $6s^2$ τροχιακό χρησιμοποιείται για το σχηματισμό δοτικού δεσμού με τα κατάλληλα τροχιακά το τριγωνικής Pt_3 δομικής μονάδας.

Οι κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων $[(\mu_3\text{-Tl})\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{PPh}_3)_3]^+$ και $[(\mu_6\text{-Tl})\text{M}_3(\mu_2\text{-CO})_6(\text{PPh}_3)_6]^+$ ($\text{M} = \text{Pd}$ ή Pt) δίνονται στο Σχήμα 1.19.



(α)



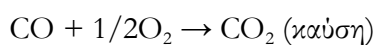
(β)

(γ)

Σχήμα 1.19. Κρυσταλλική δομή των συμπλόκων $[(\mu_3\text{-Tl})\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{PPh}_3)_3]^+$ (α) και $[(\mu_6\text{-Tl})\text{M}_3(\mu_2\text{-CO})_6(\text{PPh}_3)_6]^+$ (β). Από πάνω όψη της δομής του συμπλόκου $[(\mu_6\text{-Tl})\text{M}_3(\mu_2\text{-CO})_6(\text{PPh}_3)_6]^+$ (γ).

1.5. «ΓΥΜΝΑ» Pt_3 -CLUSTERS ΩΣ ΚΑΤΑΛΥΤΕΣ ΣΤΗΝ ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΤΟΥ CO

Η προσρόφηση του CO σε χρυσό αποτελεί την πιο εκτεταμένα μελετημένη διεργασία χημειορόφησης που περιλαμβάνει χρυσό.⁴⁸ Παρά το γεγονός ότι ο χρυσός είναι αδρανής⁴⁸⁻⁵⁰ υπάρχει σήμερα ανά τον κόσμο ενδιαφέρον για τη μοναδική δραστηριότητα των καταλυτών που βασίζονται στο χρυσό, οι οποίοι καταλύουν πολλές αντιδράσεις μεταφοράς οξυγόνου σε χαμηλές θερμοκρασίες και παρουσία υγρασίας. Παρατηρήθηκε ότι η δραστηριότητα εξαρτάται από το μέγεθος του cluster. Μεταξύ των αντιδράσεων που καταλύονται από clusters χρυσού η τάξη των αντιδράσεων C_1 μετασχηματισμών (όπως είναι οι παρακάτω χημικές αντιδράσεις) παρουσιάζουν τεράστιο επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον.



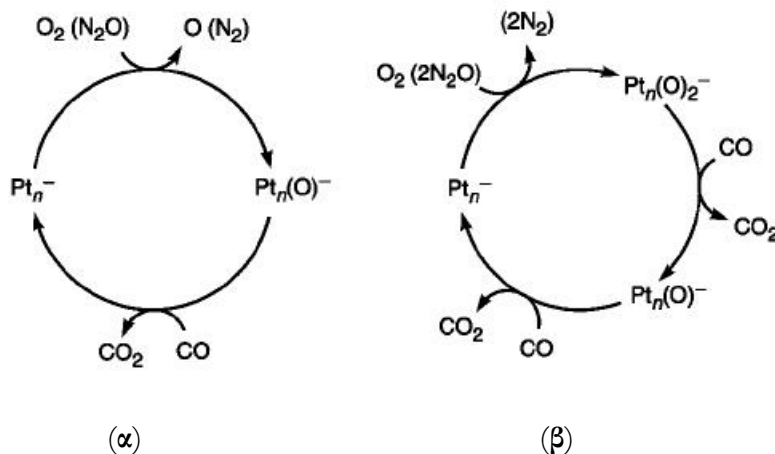


Επειδή η δραστηριότητα εξαρτάται από το μέγεθος της διασποράς η μελέτη των καταλυτικών αυτών αντιδράσεων γίνεται με πειράματα τα οποία προσδιορίζουν την εξάρτηση από το μέγεθος των πεπερασμένων επιλεγμένης μάζας (mass-selected) clusters στην αέρια φάση.⁵¹⁻⁵⁶ Από έναν μεγάλο αριθμό μελετών προέκυψε το συμπέρασμα ότι η συνεργασία μεταξύ της φυσικής των clusters και της χημείας των επιφανειών αποτελεί μια υποσχόμενη στρατηγική για την κατανόηση των μηχανισμών των στοιχειωδών αντιδράσεων στη ναοκατάλυση.⁵⁷

Με τον όρο «πλήρης θερμικός καταλυτικός κύκλος» εννοούμε μια αντίδραση στην οποία ξεκινάει κανείς με ένα «γυμνό» επιλεγμένης μάζας cluster στο οποίο προσροφούνται τα αντιδρώντα και στη συνέχεια απομακρύνονται τα προϊόντα αφήνοντας ανέπαφο τον καταλύτη. Στη συνέχεια θα αναφερθούν με λεπτομέρειες δύο τέτοια συστήματα που αφορούν την αντίδραση οξείδωσης του CO προς CO₂ καταλυόμενη από ανιονικά clusters Pt και Au. Έμφαση δίνεται στα ανιονικά clusters επειδή συμβαίνει τα μεταλλικά Clusters να ακινητοποιούνται μέσα σε κενά των επιφανειών οξειδίων στις αντιδράσεις που γίνονται στις επιφάνειες. Τα ελαττώματα αυτά (κενά) περιλαμβάνουν εντοπισμένα ηλεκτρόνια τα οποία μεταφέρονται στα πολύ ηλεκτραρνητικά clusters που συνδέονται σε αυτές τις θέσεις,⁵⁸ επιτρέποντας έτσι τις διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων στα προσροφημένα αντιδρώντα συστατικά με σχηματισμό για παράδειγμα πολύ δραστηκών μορίων O₂.

Πειραματικές μελέτες με φασματοσκοπία μάζας καθοδηγούμενης δέσμης ιόντων έδειξαν ότι τα ανιονικά clusters [Pt_n]⁻ (n = 3-7) καταλύουν την αντίδραση οξείδωσης του CO προς CO₂ με N₂O ή O₂. Οι αντιδράσεις είναι εξώθερμες και πραγματοποιούνται σε κατά προσέγγιση θερμοκρασία δωματίου με αμελητέο ενεργειακό φράγμα (< 1 kcal/mol στους 300 K).^{59,60} Για τις αντιδράσεις αυτές προτάθηκαν οι δύο καταλυτικοί κύκλοι που φαίνονται στο Σχήμα 1.20.

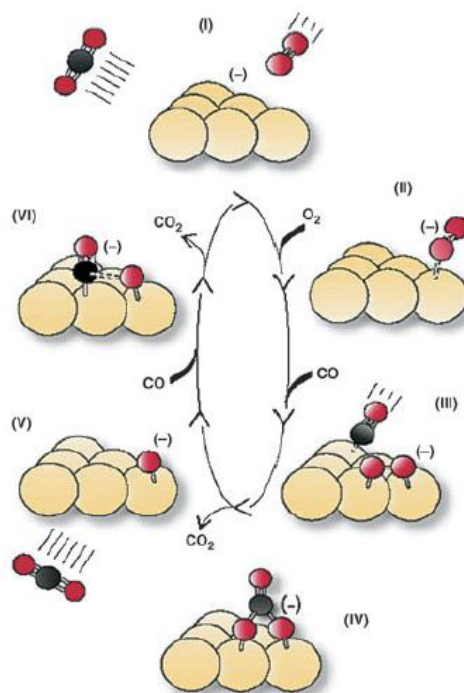
Στις αντιδράσεις αυτές η απόδοση της μετατροπής του CO σε CO₂ υπερβαίνει το 40% για n ≥ 4, έτσι ώστε λίγες μόνον συγκρούσεις απαιτούνται για την πλήρη μετατροπή. Οι υψηλές αυτές αποδόσεις σχεδόν σε θερμοκρασία δωματίου δείχνουν ότι τα clusters του Pt στην αέρια φάση είναι καλύτεροι καταλύτες από τους καθηλωμένους καταλύτες που χρησιμοποιούνται σήμερα στην τεχνολογία των καταλυτικών μετατροπών των αυτοκινήτων, οι οποίοι χρειάζεται να θερμανθούν σε υψηλές θερμοκρασίες⁶¹ (θερμοκρασίες των 400-500 K τυπικά απαιτούνται για την οξείδωση του CO σε επιφάνειες λευκοχρύσου). Η υψηλή δραστηριότητα των clusters στην αέρια φάση μπορεί να αποδοθεί στο μικρό τους μέγεθος όπου όλα τα μεταλλικά άτομα εκτίθενται στην επιφάνεια του και είναι ακόρεστα από άποψη συναρμογής. Επιπλέον το αρνητικό φορτίο βοηθάει σημαντικά στην ενεργοποίηση του μοριακού οξυγόνου.



Σχήμα 1.20. Καταλυτικοί κύκλοι της οξείδωσης του CO προς CO₂ με N₂O ή O₂ με καταλύτη τα ανιονικά Clusters [Pt_n]⁻.

Ο ασυνήθης ρόλος που παίζουν τα καθηλωμένα clusters του χρυσού στην οξείδωση του CO προκάλεσε το ενδιαφέρον για περαιτέρω θεωρητικές και πειραματικές μελέτες των αντιδράσεων αέριας φάσης που καταλύονται από clusters [Au_n]⁻.⁶²⁻⁶⁶ Αξιοσημείωτα φαινόμενα παρατηρήθηκαν όταν τα clusters χρυσού εκτίθενται στα δύο αντιδρώντα συστατικά ταυτόχρονα ή και σταδιακά. Η προ-προσρόφηση του ενός αντιδρώντος συστατικού στο cluster μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της δραστηριότητας του cluster ως προς το άλλο αντιδρών συστατικό. Έτσι, αντί της ανταγωνιστικής συν-προσρόφησης στην περίπτωση αυτή λειτουργεί η συνεργική συν-προσρόφηση. Πειράματα με φασματοσκοπία μάζας επιλεγμένης δέσμης clusters [Au₆]⁻ έδειξαν ότι η συνεργική συν-προσρόφηση προκαλεί την εξάτμιση του CO₂ κλείνοντας έτσι τον καταλυτικό κύκλο (Σχήμα 1.21).

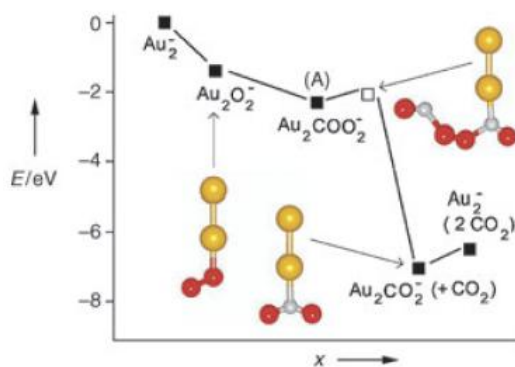
Στον καταλυτικό αυτόν κύκλο το ελεύθερο ανιόν [Au₆]⁻ που βρίσκεται στη δομή ισορροπίας (I) προσροφά O₂ στην υπεροξειδική του μορφή (II). Η συν-προσρόφηση στη συνέχεια του CO μπορεί να σχηματίσει αρχικά την ένωση [Au₆CO₃]⁻ (III), η οποία μετασχηματίζεται στο σταθερό προσροφημένο ανιόν [CO₃]⁻ (IV). Η απομάκρυνση του CO₂ δίνει το ανιόν [Au₆O]⁻ (V). Προσρόφηση και δεύτερου CO δίνει την ένωση [Au₆CO₂]⁻ (VI) από την οποία μπορεί να ελευθερωθεί ένα δεύτερο μόριο CO₂ και να αναγεννηθεί έτσι ο καταλύτης Au₆⁻.



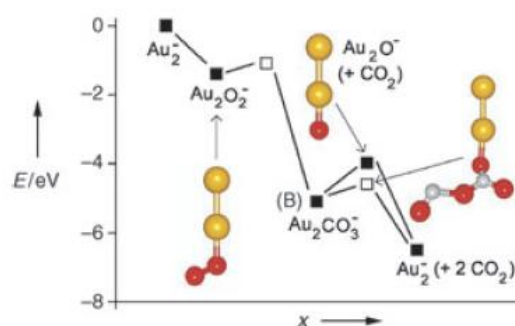
Σχήμα 1.21. Καταλυτικός κύκλος της οξείδωσης του CO προς CO₂ παρουσία O₂ με καταλύτη το ανιονικό cluster [Au₆]⁻ (Au κίτρινος, C μαύρος, O κόκκινο).

Μια πιθανή ερμηνεία αυτής της ενίσχυσης της συν-προσρόφησης είναι ότι το πρώτο συστατικό που προσροφάται επηρεάζει την ηλεκτρονική δομή του cluster, προκαλώντας το να είναι ηλεκτρονικά διαφορετικό στην αντίδρασή του με το δεύτερο συστατικό. Η πρόταση αυτή έγινε πρόσφατα στα πλαίσια θεωρητικής μελέτης του συστήματος [Au₂]⁻/CO/O₂.

Για την καταλυτική οξείδωση του CO προς CO₂ παρουσία O₂ με καταλύτη το ανιονικό cluster [Au₂]⁻ προτάθηκε θεωρητικά ένας πλήρης καταλυτικός κύκλος,⁶² ο οποίος επιβεβαιώθηκε από πρόσφατες πειραματικές μελέτες.⁶⁴ Πολλές λεπτομέρειες για τον καταλυτικό αυτό κύκλο προέκυψαν από το συνδυασμό πειραματικής μελέτης με φασματοσκοπία μάζας θερμοεξαρτώμενης παγίδας-ιόντος και *ab initio* προσομοιώσεων. Σε χαμηλές θερμοκρασίες παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ενός μετασταθούς ενδιάμεσου του τύπου [Au₂CO₃]⁻. Για το ενδιάμεσο αυτό προτάθηκαν δύο εναλλακτικές δομές που αντιστοιχούν σε ανθρακικό χρυσό ή σε υπεροξυφορμικό χρυσό. Και οι δύο αυτές δομές αποτελούν προδρόμους για το σχηματισμό του CO₂. Λεπτομερείς κινητικές μελέτες έδειξαν ότι η προσρόφηση του O₂ προηγείται αυτής του CO στον καταλυτικό κύκλο. Δύο βασικά μηχανιστικά σενάρια για το σχηματισμό του [Au₂CO₃]⁻ έχουν ερευνηθεί (δομή A που φαίνεται στο Σχήμα 1.22 και δομή B που φαίνεται στο Σχήμα 1.23). Τα σενάρια αυτά αντιστοιχούν στους μηχανισμούς Langmuir-Hinshelwood (LH) και Eley-Rideal (LR) και μόνο ο δεύτερος μηχανισμός συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα.



Σχήμα 1.22. Ενεργειακό προφίλ της αντίδρασης που ακολουθεί το μηχανισμό ER, όπου το μετασταθές ενδιάμεσο αντιστοιχεί στον υπεροξυφορμικό χρυσό, $[\text{Au}_2\text{COO}_2]^-$.



Σχήμα 1.23. Ενεργειακό προφίλ της αντίδρασης που ακολουθεί το μηχανισμό ER, όπου το μετασταθές ενδιάμεσο αντιστοιχεί στον ανθρακικό χρυσό, $[\text{Au}_2\text{CO}_3]^-$.

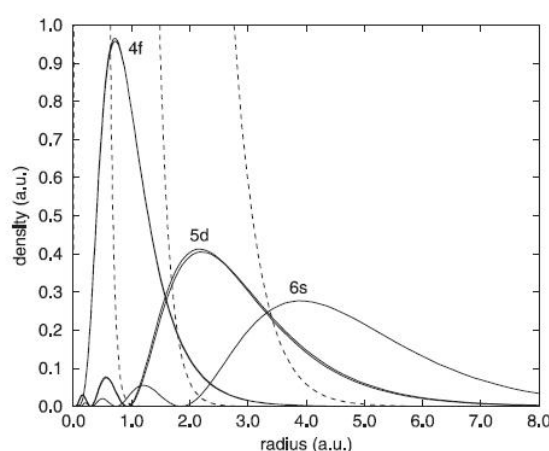
1.6. ΥΔΡΙΔΙΑ ΟΡΓΑΝΟΛΑΝΘΑΝΙΔΙΩΝ

1.6.1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια τα στοιχεία των σπάνιων γαιών (rare earth elements) απέκτησαν τεράστιο ενδιαφέρον. Η συνολική παγκόσμια κατανάλωση σπάνιων γαιών αυξήθηκε από 88000 τόνους το χρόνο κατά το 2000 σε 135000 τόνους το χρόνο κατά το 2008. Τα στοιχεία των σπάνιων γαιών έχουν πολλές εφαρμογές, χρησιμοποιούμενα ως καταλύτες στα διυλιστήρια πετρελαίου, ως καταλυτικοί μετατροπείς, ως ισχυροί μαγνήτες, ως υπεραγωγοί σε συστήματα υψηλής τεχνολογίας, ως συστατικά μπαταριών, ως ενισχυτές οπτικών σινιάλων και ως ηλεκτρικοί κινητήρες. Επίσης χρησιμοποιούνται σε στρατιωτικές εφαρμογές, όπως είναι τα ραντάρ SPY-1, οι διόπτρες νυκτός και τα προωθητικά συστήματα των πλοίων. Σήμερα η Κίνα παράγει το 90% της παγκόσμιας παραγωγής σπάνιων γαιών με μείωση όμως των εξαγωγών της αφού χρησιμοποιούνται για ίδιους σκοπούς. Είναι συνεπώς πολύ ενδιαφέρον να επεκτείνουμε τις

θεμελιώδεις γνώσεις μας σε ότι αφορά τη χημική τους δραστηριότητα και τα είδη των ενώσεων που μπορούν να σχηματίσουν.

Τα μέταλλα των λανθανιδίων αποτελούνται από 15 στοιχεία του $4f$ τομέα, από το λανθάνιο (La) έως το λουτέτιο (Lu), τα οποία διαθέτουν $4f$ τροχιακά στη στιβάδα σθένους τους. Λόγω του υψηλού εκφυλισμού της $4f$ στιβάδας (15 τροχιακά spin) ο αριθμός των μικροκαταστάσεων είναι μεγάλος ακόμη και για τα άτομα των λανθανιδίων, όπως για παράδειγμα για ημι-συμπληρωμένες s , p , d και f στιβάδες οι μικροκαταστάσεις ανέρχονται σε 2, 20, 252 και 3432 αντίστοιχα. Στο Σχήμα 1.24 δίνεται η ακτινική πυκνότητα των $4f$, $5d$ και $6s$ τροχιακών του Ce, καθώς και οι ολικές ακτινικές πυκνότητες των Ce^{30+} , Ce^{12+} και Ce^{4+} για την ηλεκτρονική διαμόρφωση $4f^1 5d^1 6s^2$.



Σχήμα 1.24. Ακτινική πυκνότητα των $4f$, $5d$ και $6s$ τροχιακών του Ce, καθώς και οι ολικές ακτινικές πυκνότητες (διακεκομμένες γραμμές) των Ce^{30+} , Ce^{12+} και Ce^{4+} στην ηλεκτρονική διαμόρφωση $4f^1 5d^1 6s^2$.

Στο Σχήμα 1.24 μπορεί να δει κανείς ότι τα $4f$ τροχιακά έχουν τη μέγιστη ακτινική πυκνότητα ακριβώς έξω από έναν πυρήνα M^{30+} (μικρός πυρήνας) και ως εκ τούτου είναι αρκετά συμπαγή. Τα $5d$ τροχιακά έχουν τη μέγιστη ακτινική πυκνότητα έξω από έναν πυρήνα M^{12+} (μέσος πυρήνας), ενώ τα $6s$ τροχιακά έχουν τη μέγιστη ακτινική πυκνότητα έξω από έναν πυρήνα M^{4+} (μεγάλος πυρήνας).

Η χρησιμοποίηση των $4f$ τροχιακών ως τροχιακών σθένους προσδίνει μοναδικές ιδιότητες στα στοιχεία του f τομέα. Ωστόσο όμως η περιορισμένη ακτινική έκταση των $4f$ τροχιακών δεν επιτρέπει την επαρκή συμμετοχή τους στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών και ως εκ τούτου οι δεσμοί στις ενώσεις των λανθανιδίων έχουν υψηλό χαρακτήρα ιοντικού δεσμού και καθορίζονται από στερεοχημικούς και όχι ηλεκτρονικούς παράγοντες.

Η σταθερότερη βαθμίδα οξείδωσης των λανθανιδίων είναι η $3+$. Αν και διάφορα λανθανίδια υφίστανται οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις ενός ηλεκτρονίου, οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις δύο

ηλεκτρονίων δεν είναι προσιτές στα λανθανίδια. Ως εκ τούτου αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης και αναγωγικής απόσπασης δεν είναι διαθέσιμες για τα λανθανίδια. Μόνον το Ce αποκτά και τη βαθμίδα οξείδωσης 4+. Πολλά από τα λανθανίδια σταθεροποιούνται επίσης και στη βαθμίδα οξείδωσης 2+. Τα λανθανίδια αυτά έχουν ημι-συμπληρωμένες ή πλήρως συμπληρωμένες στιβάδες ή και στιβάδες που προσεγγίζουν τις στιβάδες αυτές και είναι ισχυρά αναγωγικά αντιδραστήρια.

Λόγω της ιοντικής φύσης των δεσμών στις ενώσεις των λανθανιδίων η χημική τους δραστηριότητα εξαρτάται πολύ από το μέγεθος του στερεοχημικού κορεσμού που δέχεται το μέταλλο από τα ligands. Για να εξηγήσουμε τη χημική δραστηριότητα των λανθανιδίων είναι χρήσιμο να θεωρήσουμε τρεις τάξεις ενώσεων, τις στερεοχημικά υποκορεσμένες (sterically undersaturated), τις στερεοχημικά κορεσμένες (sterically saturated) και τις στερεοχημικά υπεριορεσμένες (sterically oversaturated). Οι στερεοχημικά κορεσμένες ενώσεις είναι οι πιο σταθερές από τις τρεις τάξεις των ενώσεων και είναι γενικά απομονώσιμες. Οι στερεοχημικά υποκορεσμένες ενώσεις είναι πολύ δραστικές, αφού το κεντρικό μέταλλο δεν προστατεύεται στερεοχημικά με αποτέλεσμα να διαθέτει κενή θέση συναρμογής για την εισδοχή και νέου ligand, αυξάνοντας έτσι τον αριθμό συναρμογής του. Τέλος, οι στερεοχημικά υπεριορεσμένες ενώσεις είναι εκείνες όπου το κεντρικό μέταλλο είναι μικρό σε σχέση με τα ligands και τα ligands είναι πολύ μεγάλα για να ταιριάσουν στη σφαίρα συναρμογής της ένωσης. Οι στερεοχημικά υπεριορεσμένες ενώσεις είναι επίσης δραστικές δίνοντας αντιδράσεις που στοχεύουν στη μείωση των στερεοχημικών τάσεων των ligands.

1.6.2. Μονοπυρηνικά και πολυπυρηνικά σύμπλοκα του λανθανίου

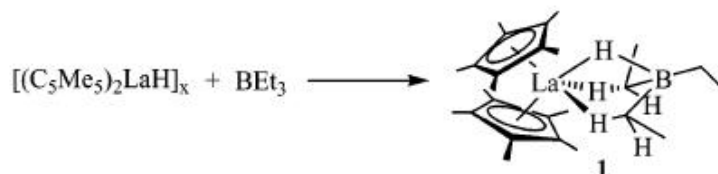
Γενικά η πρόοδος στη χημεία των λανθανιδίων δημοσιεύεται με τη μορφή ετήσιων επισκοπήσεων (Annual Reviews) στο περιοδικό Coordination Chemistry Reviews. Στην παρούσα διατριβή θα περιοριστούμε στη βιβλιογραφική επισκόπηση που αφορά μονοπυρηνικά και πολυπυρηνικά σύμπλοκα του La. Η σταθερότερη βαθμίδα οξείδωσης του λανθανίου στις σύμπλοκες ενώσεις του είναι η 3+, ενώ σχηματίζει και ασταθείς σύμπλοκες ενώσεις στην ασταθέστερη βαθμίδα οξείδωσης 2+.

Από πολλές μελέτες προέκυψε ότι οι σύμπλοκες ενώσεις του La(II) σταθεροποιούνται με τη συναρμογή κυκλοπενταδιενυλικών (C_5R_5) ligands με ογκώδεις υποκαταστάτες R, όπως είναι ο τεταρτοταγής βούτυλο-, *t*-Bu, και ο τριμεθυλο-σίλυλο- υποκαταστάτης, Me_3Si . Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα τελευταία χρόνια τα υδριδο σύμπλοκα των οργανολανθανιδίων τα οποία σχετίζονται με την παρούσα μελέτη. Τα υδριδο σύμπλοκα των οργανολανθανιδίων χαρακτηρίζονται από την υδριδο αναγωγική δραστηριότητα που τα επιτρέπει να συμμετέχουν σε

μια ποικιλία μετασχηματισμών με τεράστιο τεχνολογικό και βιομηχανικό ενδιαφέρον. Τα σύμπλοκα αυτά δρουν ως ισχυρά αναγωγικά παρέχοντας ένα ηλεκτρόνιο για κάθε υδριδο ligand με απελευθέρωση μοριακού υδρογόνου, H_2 , ως παραπροϊόν. Αν και τα υδριδο-ligands είναι γνωστό ότι αποτελούν αναγωγικά αντιδραστήρια, στα σύμπλοκά τους με τα στοιχεία του *f* τομέα η δραστηριότητά τους⁶⁷ περιλαμβάνει συνήθως αντιδράσεις παρεμβολής,⁶⁸⁻⁷¹ και σ -μετάθεσης,⁷²⁻⁷⁹ παρά αντιδράσεις αναγωγής.

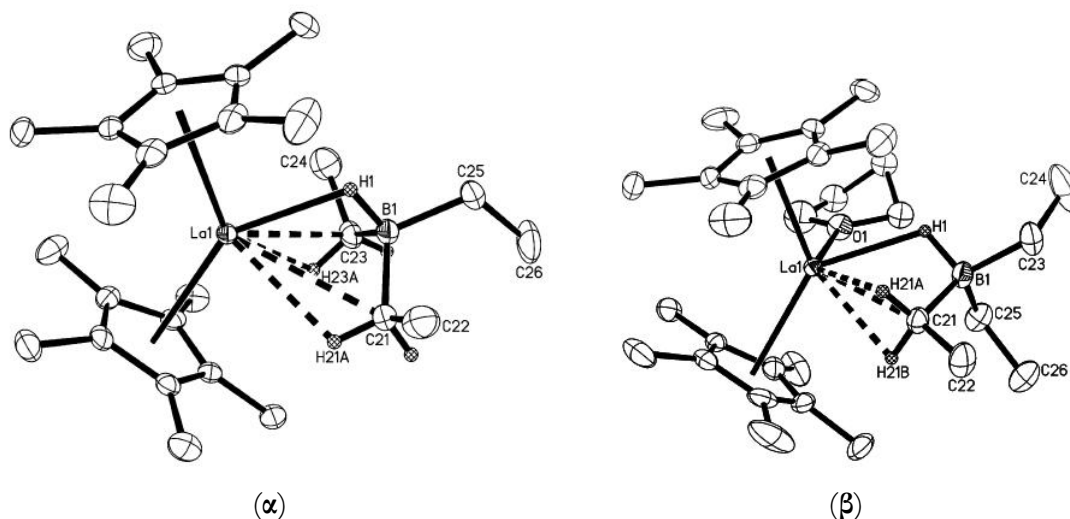
Η υδριδο αναγωγική δραστηριότητα μελετήθηκε πρόσφατα⁸⁰ για τα σύμπλοκα $[(C_5Me_5)_2LaH]_x$,⁴ $[(C_5Me_5)_2YH]_2$ ¹³ and $[(C_5Me_5)_2SmH]_2$.⁸¹ Η επιλογή Τα σύμπλοκα του λανθανίου και του υττρίου επελέγησαν για να εξεταστεί αν η αναγωγική δραστηριότητα μπορεί να επεκταθεί και στα μεγάλα και μικρά διαμαγνητικά λανθανίδια τα οποία δεν έχουν εύκολα διαθέσιμη την οξειδωτική βαθμίδα 2+. ^{82,83} Τα υποστρώματα που εξετάστηκαν για τη μελέτη της αναγωγικής δραστηριότητας των συμπλόκων αυτών ήταν το διφαινυλοδισουλφίδιο, PhSSPh, η φαιναζίνη, το 1,3,5,7-κυκλο-οκτατετρένιο και το ανθρακένιο.

Τα σύμπλοκα του λανθανίου $[(C_5Me_5)_2LnH]_x$,^{68,81} αποτελούν πολύ δραστικούς καταλύτες σε αντιδράσεις, όπως είναι η υδρογόνωση,⁸⁴ ο πλυμερισμός,^{68,85-87} η υδροαμίνωση,⁸⁸ η υδροσιλυλίωση^{89,90} και η υδροβορίωση.⁹¹ Οι αντιδράσεις των $[(C_5Me_5)_2LnH]_x$ με το BEt_3 που οδηγούν στο σχηματισμό αλκυλο-βοριο-υδριδο συμπλόκων (Σχήμα 1.25) μελετήθηκαν από τον Evans και τους συνεργάτες του.⁹²



Σχήμα 1.25 Οι αντιδράσεις των $[(C_5Me_5)_2LnH]_x$ με το BEt_3 που οδηγούν στο σχηματισμό αλκυλο-βοριο-υδριδο συμπλόκων

Οι κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων $(C_5Me_5)_2La[\mu-H](\mu-Et)_2BEt$ και $(C_5Me_5)_2La(THF)[\mu-H](\mu-Et)_2BEt$ φαίνονται στο Σχήμα 1.26.



Σχήμα 1.26. Κρυσταλλικές δομές των συμπλόκων $(C_5Me_5)_2La[\mu-H](\mu-Et)_2BEt$ (α) και $(C_5Me_5)_2La(THF)[\mu-H](\mu-Et)_2BEt$ (β).

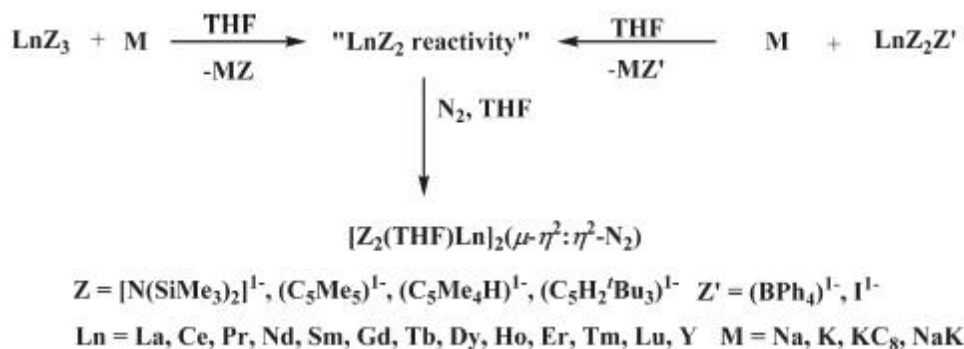
Ο Baudry και οι συνεργάτες του μελέτησαν επίσης τις αντιδράσεις μονο-υποκαταστημένων κυκλοπενταδιενυλο συμπλόκων των λανθανιδίων με το $LiBEt_3H$ ως το διανομέα υδριδο-ligands.^{93,94}

Η αναγωγή του μοριακού αζώτου (διαζώτου), N_2 , από σύμπλοκα των λανθανιδίων επιτεύχθηκε αρχικά με σύμπλοκα των πολύ δραστικών δισθενών μεταλλικών ιόντων του Sm ,⁹⁵ Tm ,⁹⁶ Dy ,⁹⁷ και Nd ,⁹⁸ όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο Σχήμα 1.27 για το Sm και το Tm .



Σχήμα 1.27. Σύνθεση συμπλόκων των λανθανιδίων που περιέχουν ως ligand και το διάζωτο, $[(C_5Me_5)_2Ln]_2(\mu-\eta^2:\eta^2-N_2)$.

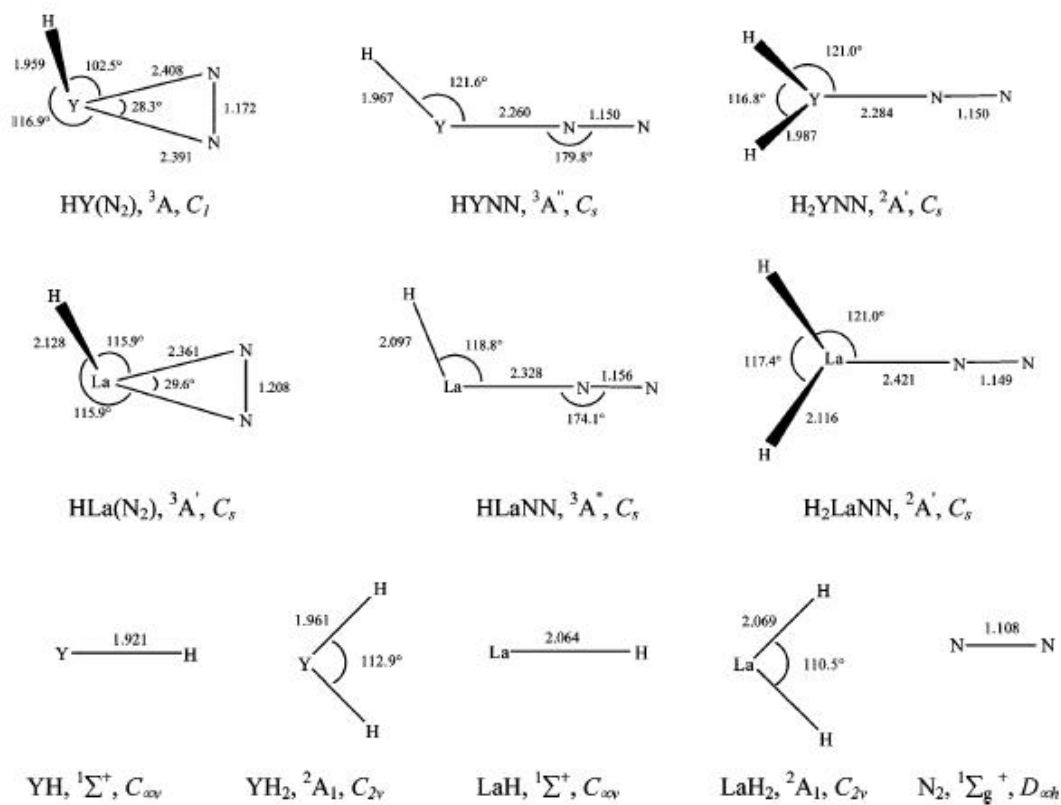
Πρόσφατες όμως μελέτες έδειξαν ότι η αναγωγική χημεία των συμπλόκων των λανθανιδίων δεν περιορίζεται μόνο σ' αυτά τα δισθενή λανθανιδια, αφού η δραστικότητα " Ln^{2+} " μπορεί να επιτευχθεί και με συνδυασμούς ομο- και ετερο-λεπτικών συμπλόκων των τρισθενών λανθανιδίων και του υττρίου παρουσία αλκαλιμετάλλων (Σχήμα 1.28).



Σχήμα 1.28. Σχηματισμός συμπλόκων των δισθενών λανθανιδίων που περιέχουν ως ligand και το διάζωτο, ξεκινώντας από σύμπλοκα τρισθενών λανθανιδίων.

Οι αντιδράσεις LnZ_3/M και $\text{LnZ}_2\text{Z}'/\text{M}$ ($\text{Z}, \text{Z}' =$ μονοανιόντα που επιτρέπουν στις αντιδράσεις να συμβούν, $\text{M} =$ αλκαλιμέταλλο) παρέχουν τη δραστηριότητα " Ln^{2+} " ακόμη και αν τα σύμπλοκα των δισθενών λανθανιδίων δεν είναι απομονώσιμα. Η έρευνα της " Ln^{2+} " αναγωγικής χημείας μας έδωσε μια οικογένεια επιδιαλυτωμένων με τετραυδροφουράνιο (THF) ανηγμένων συμπλόκων του διαζώτου με γενικό τύπο $[\text{Z}_2(\text{THF})\text{Ln}]_2(\text{N}_2)$ όπου $\text{Z} = [\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]^-$,⁹⁹ $(\text{C}_5\text{Me}_5)^-$,¹⁰⁰ $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})^-$,¹⁰⁰ $(\text{C}_5\text{H}_2'\text{Bu}_3)^-$,¹⁰¹ and $\text{Z}' = [\text{BPh}_4]^-$.⁹⁹ Τα ανηγμένα αυτά σύμπλοκα διαζώτου των λανθανιδίων έχουν ανεξάρτητα αυτά καθαυτά ενδιαφέρουσα αναγωγική χημεία.¹⁰²⁻¹⁰⁴

Τέλος οι Teng και Xu¹⁰⁵ μελέτησαν τις αντιδράσεις των υδριδίων του υτρίου και λανθανίου με διάζωτο παρουσία περίσσειας αργού σε μήτρες με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας IR. Με βάση τα πρότυπα των ισοτοπικών μετατοπίσεων και διαχωρισμού έγινε ο χαρακτηρισμός των μορίων $\text{HY}(\text{N}_2)$, HYNN , H_2YNN , HLaNN , και H_2LaNN . Με υπολογισμούς DFT έγινε η απόδοση των κορυφών στα φάσματα IR και προτάθηκε μηχανισμός σχηματισμού των εν λόγω μορίων. Στο Σχήμα 1.29 που ακολουθεί δίνονται οι βελτιστοποιημένες δομές των πιθανών προϊόντων των αντιδράσεων αυτών.



Σχήμα 1.29. Βελτιστοποιημένες δομές των πιθανών προϊόντων των αντιδράσεων των υδριδίων του υττρίου και λανθανίου με διάζωτο που υπολογίστηκαν στο επίπεδο BP86/6-311++G(d, p)-SDD

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Imhof, D.; Venanzi, L. M. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 185.
2. Burrows, A. H.; Mingos, D. M. P. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 154, 19.
3. Bengtsson-Kloo, L.; Iapalucci, C. M.; Longoni, G.; Ulvenlud, S. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 4335.
4. Chatt, J.; Chini, P. *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1538.
5. Albinati, A. *Inorg. Chim. Acta* **1977**, 22, L31.
6. Yoshida, T.; Otsuka, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 2134.
7. Moor, A.; Pregosin, P. S.; Venanzi, L. M. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 48, 153.
8. Goel, R. G.; Ogini, W. O.; Srivastava, R. C. *J. Organomet. Chem.* **1981**, 214, 405.
9. Anderson, G. K.; Clark, H. C.; Davies, J. A. *Organometallics* **1982**, 1, 550.
10. Richey, J. M.; Moody, D. C. *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 74, 271.
11. Browning, C. S.; Farrar, D. H.; Gukathasan, R. R.; Morris, S. A. *Organometallics* **1985**, 4, 1750.
12. Evans, D. G.; Hallam, M. F.; Mingos, D. M. P.; Wardle, R. W. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 1889.
13. Dahmen, K.-H.; Moor, A.; Naegeli, R.; Venanzi, L. M. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4285.
14. Moody, D. C.; Ryan, R. R. *Inorg. Chim. Acta* **1977**, 16, 1052.
15. Briant, C. E.; Evans, D. G.; Mingos, D. M. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1535.
16. Hallam, M. F.; Mingos, D. M. P. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, C35.
17. Bott, S. G.; Hallam, M. F.; Ezomo, O. J.; Mingos, D. M. P.; Williams, I. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1461.
18. Bott, S. G.; Burrows, A. D.; Ezomo, O. J.; Hallam, M. F.; Jeffrey, J. G.; Mingos, D. M. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3335.
19. Burrow, R. A.; Farrar, D. H.; Irwin, J. J. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 181, 65.
20. Briant, C. E.; Gilmour, D. I.; Mingos, D. M. P.; Wardle, R. W. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 1693.
21. Haggitt, J. L.; Mingos, D. M. P. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 462, 365.
22. Bender, R.; Braunstein, P.; Camellini, A. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 97, 862.
23. Frost, P. W.; Howard, J. A. K.; Spencer, J. L.; Spencer, D. L.; Turner, D. G.; Gregson, D. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1981**, 1104.
24. Ferguson, G.; Lloyd, B. R.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **1986**, 5, 344.

25. Ferguson, G.; Lloyd, B. R.; Monojilovic-Muir, L.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4190.
26. Green, M.; Howard, J. A. K.; Murray, M.; Spencer, J. L.; Stone, F. G. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1509.
27. Stockhammer, A.; Dahmen, K-H.; Gerfin, T.; Gramlich, D.; Peter, V.; Venanzi, L. V. *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 989.
28. Imhof, D.; Burckhardt, U.; Dahmen, K-H.; Ruegger, H.; Gerfin, T.; Gramlich, D. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5206.
29. Mingos, D. M. P.; Wardle, P. W. M. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 73.
30. Hill, C. M.; Mingos, D. M. P.; Powell, H.; Watson, M. J. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 499.
31. Albinati, A.; Moor, A.; Pregosin, P. S.; Venanzi, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7672.
32. Ezomo, O. J.; Mingos, D. M. P.; Williams, I. D. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 924.
33. Yamamoto, Y.; Yamazaki, H.; Sakurai, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2329.
34. Longoni, G.; Chini, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7226.
35. Rabilloud, F.; Harb, M.; Ndome, H.; Archirel, P. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 6451.
36. Cavazza, C.; Fabrizi de Biani, F.; Funaioli, T.; Leoni, P.; Marchetti, F.; Marchetti, L.; zanello, P. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1397.
37. Ciabatti, I.; Femoni, C.; Iapalucci, M. C.; Longoni, G.; Lovato, T.; Zacchini, S. *Inorg. Chem.* **2013**, dx.doi.org/10.1021/ic3025414.
38. Funaioli, T.; Leoni, P.; Marchetti, L.; Albinati, A.; Rizzato, S.; Fabrizi de Biani, F.; Ienco, A.; Manca, G.; Mealli, C. *Inorg. Chem.* **2013**, dx.doi.org/10.1021/ic400251y.
39. Mednikov, E. G.; Dahl, L. F. *Dalton Trans.* **2006**, 1051.
40. Mingos, D. M. P.; Wardle, P. W. M. *Transition Met. Chem.* **1985**, *10*, 441.
41. Calabreze, J. C.; Dahl, L. F.; Chini, P.; Longoni, F.; Martinengo, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 2614.
42. Brown, C.; Heaton, B. T.; Towl, A. D. C.; Chini, P.; Fumagalli, A.; Longoni, G. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *181*, 233.
43. Bengtsson-Kloo, L.; Iapalucci, C. M.; Longoni, G.; Ulvenlund, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4335.
44. Hao, L.; Vittal, J. J.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 269.
45. Hao, L.; Vittal, J. J.; Puddephatt, R. J. *Organometallics* **1996**, *15*, 3115.

46. Spivac, G. J.; Vittal, J. J.; Puddephatt, R. J. *Inorg. Chem.* **1998**, *75*, 5474.
47. Stadnichenko, R.; Sterenberg, B. T.; Bradford, A. M.; Jennings, M. C.; Puddephatt, R. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1212.
48. Bond, G. C.; Thompson, D. J. *J. Catal. Rev. Sci. Eng.* **1999**, *41*, 319.
49. Dyker, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4237.
50. Hashmi, A. S. K. *Gold Bull.* **2004**, *37*, 51.
51. Alonso, J. A. *Chem Rev.* **2000**, *100*, 51.
52. Armentrout, P. B. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 423.
53. Bondybay, V. E.; Beyer, M. K. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 951.
54. Kim, Y. D. *Int. J. Mass. Spectrom.* **2004**, 238.
55. Braunstein, P.; Oro, L. A.; Raithby, P. R. *Metal Clusters in Chemistry* Willey, New York, **1999**.
56. Pyykkö, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412.
57. Kim, Y. D.; Fischer, M.; Ganteför, G. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *337*, 170.
58. Sanchez, A.; Abbet, S.; Heitz, U.; Schneider W.-D.; Häkkinen, H.; Barnett, R. N.; Landman, U. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9573.
59. Ervin, K. M. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *20*, 127.
60. Shi, Y.; Ervin, K. M. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 1575.
61. Heck, R. M.; Farranto, R. Js. *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*, Van Nortrand Reinhold, New York, **1995**.
62. Häkkinen, H.; Landman, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9704.
63. Wallace, W. T.; Whetten, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7499.
64. Socaciu, L. D.; Hagen, J.; Bernhardt, T. M.; Wöste, L.; Heiz, U.; Häkkinen, H.; Landman, U. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10437.
65. Kimble, M. L.; Castleman, A. W. Jr.; Mitrić, R.; Bürgel, C.; Bonačić-Koutecký, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2526.
66. Lopez, N.; Nørskov, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11262.
67. Ephritikhine, M. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2193.
68. Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Swepston, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091.
69. Marks, T. J.; Lin, Z. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5515.
70. Evans, W. J.; Grate, J. W.; Doedens, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1671.
71. Evans, W. J.; Ulibarri, T. A.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2314.

72. Thompson, M. E.; Bercaw, J. E. *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 1.
73. Watson, P. L.; Parshall, G. W. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 51.
74. den Haan, K. H.; Teuben, J. H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 682.
75. Marks, T. J.; Lin, Z. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7979.
76. Sadow, A. D.; Tilley, T. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7971.
77. den Haan, K. H.; Wielstra, Y.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1987**, *6*, 2053.
78. Evans, W. J.; Ulibarri, T. A.; Ziller, J. W. *Organometallics* **1991**, *10*, 134.
79. Booi, M.; Deelman, B.-J.; Duchateau, R.; Postma, D. S.; Meetsma, A.; Teuben, J. H. *Organometallics* **1993**, *12*, 3531.
80. Evans, W. J.; Schmiede, B. M.; Lorenz, S. A.; Miller, K. A.; Champagne, T. M.; Ziller, J. W.; DiPasquale, A. G.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8555.
81. Evans, W. J.; Bloom, I.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1401.
82. Cassani, M. C.; Duncalf, D. J.; Lappert, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12958.
83. Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Maron, L.; Protchenko, A. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 1.
84. Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Schumann, H.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8111.
85. Evans, W. J.; DeCoster, D. M.; Greaves, J. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7929.
86. Yasuda, H.; Furo, M.; Yamamoto, H.; Nakamura, A.; Miyake, S.; Kibino, N. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5115.
87. Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Yokota, K.; Miyake, S.; Nakamura, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4908.
88. Gagne, M. R.; Stern, C. L.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 275.
89. Fu, P.-F.; Brard, L.; Li, Y.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7168.
90. Koo, K.; Fu, P.-F.; Marks, T. J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 961.
91. Harrison, K. N.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9220.
92. Evans, W. J.; Perotti, J. M.; Ziller, J. W. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5820.
93. Baudry, D.; Dormond, A.; Lachot, B.; Visseaux, M.; Zucchi, G. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 157.
94. Visseaux, M.; Baudry, D.; Dormond, A.; Qian, C. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *574*, 213.
95. Evans, W. J.; Ulibarri, T. A.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6877.
96. Evans, W. J.; Allen, N. T.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7927.

97. Evans, W. J.; Allen, N. T.; Ziller, J. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 359.
98. Evans, W. J.; Zucchi, G.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10.
99. Evans, W. J.; Lee, D. S.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 454.
100. Evans, W. J.; Lee, D. S.; Lie, C.; Ziller, J. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5517.
101. Jaroschik, F.; Momin, A.; Nief, F.; Le Goff, X.-F.; Deacon, G. B.; Junk, P. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 1117.
102. Evans, W. J.; Lee, D. S.; Ziller, J. W.; Kaltsoyannis, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14176.
103. Evans, W. J.; Lorenz, S. E.; Ziller, J. W. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2001.
104. Schmiede, B. M.; Ziller, J. W.; Evans, W. J. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10506.
105. Teng, Y.-L.; Xu, Q. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 7594.

1.7. ΜΑΓΝΗΤΟΤΡΟΠΙΚΟΤΗΤΑ (ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΑΡΩΜΑΤΙΚΟΤΗΤΑ)

1.7.1. Η έννοια της αρωματικότητας

Μια μεγάλη κατηγορία ακόρεστων κυκλικών οργανικών ενώσεων παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες από αυτές των ακόρεστων άκυκλων οργανικών ενώσεων, που αν και έχουν ακόρεστο χαρακτήρα δεν δίνουν αντιδράσεις προσθήκης που είναι χαρακτηριστικές των ακόρεστων ενώσεων, αλλά αντιδράσεις αντικατάστασης. Ένα άλλο χαρακτηριστικό γνώρισμα των ακόρεστων αυτών οργανικών ενώσεων ήταν η ευχάριστη οσμή τους, αφού αποτελούσαν συστατικά αρωματικά αιθέριων ελαίων, που προέκυπταν κατά την εκχύλιση γαριφάλων, κανέλας, βανίλιας κ.α. Στο γεγονός αυτό οφείλεται και η αρχική τους ονομασία ως αρωματικές ενώσεις. Πολλές αρωματικές ενώσεις μπορούσαν επίσης να παραχθούν από το βενζόλιο, με αντικατάσταση ενός ή περισσότερων ατόμων υδρογόνου, από άλλα άτομα ή ομάδες ατόμων, οπότε ο όρος αρωματικές ενώσεις έχασε την αρχική του σημασία, οπότε σημαίνει πλέον κάθε ένωση προϊόν του βενζολίου, αν και όχι μόνο.

Η έννοια της αρωματικότητας προτάθηκε για πρώτη φορά στα 1985 από τον Kekule¹ και αποτελεί σήμερα μια γενική και ακαθόριστη (νεφελώδη) χημική έννοια, που όμως χρησιμοποιείται κατά κόρον στη Χημεία. Ωστόσο, η αρωματικότητα δεν αποτελεί μετρήσιμη ποσότητα και γι' αυτόν το λόγο θα πρέπει να οριστεί συμβατικά. Η έννοια της αρωματικότητας επεκτάθηκε σήμερα πέραν των αρχέτυπων οργανικών ενώσεων και σε μια πληθώρα ανόργανων ενώσεων. Έχει μάλιστα αποδειχθεί ότι αρκετές ανόργανες ενώσεις όπως μονομεταλλικά και διμεταλλικά σύμπλοκες ενώσεις, υποκατεστημένα ή μη μονοπυρηνικά ή πολυπυρηνικά σύμπλοκα, μεταλλικές πλειάδες (clusters) καθώς και οργανομεταλλικές ενώσεις εμφανίζουν αρωματικότητα,²⁻⁸ γνωστή περισσότερο ως μαγνητική αρωματικότητα.

1.7.2. Δείκτες της αρωματικότητας

Τα κλασσικά κριτήρια για τη διάγνωση της ύπαρξης αρωματικότητας χωρίζονται στις ακόλουθες πέντε κατηγορίες:

- 1 Γεωμετρικά ή δομικά
- 2 Ενεργειακά
- 3 Ηλεκτρονικά
- 4 Μαγνητικά
- 5 Χημικής δραστηριότητας

Από τα κριτήρια αυτά, τα πλέον κατάλληλα για τη διάγνωση της αρωματικότητας των μεταλλικών συστημάτων είναι τα μαγνητικά και τα ηλεκτρονικά.

Μαγνητικά κριτήρια της αρωματικότητας

Οι πλέον χρησιμοποιούμενοι δείκτες αρωματικότητας για τη διαπίστωση της ύπαρξης αρωματικότητας σε μεταλλικά συστήματα είναι αυτοί που βασίζονται στα μαγνητικά κριτήρια. Κατά καιρούς έχουν προταθεί διάφορα μαγνητικά κριτήρια της αρωματικότητας διαφόρων συστημάτων.⁹⁻¹⁶ Τα αρωματικά συστήματα όταν βρίσκονται υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου κάθετου στο μοριακό επίπεδο εμφανίζουν ισχυρό διαμαγνητισμό. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στον απεντοπισμό (delocalization) των ηλεκτρονίων του συστήματος τα οποία και δημιουργούν το επονομαζόμενο ρεύμα δακτυλίου (ring current). Το ρεύμα δακτυλίου που εμφανίζεται δημιουργεί μαγνητικό πεδίο αντίθετο από το εξωτερικά εφαρμοζόμενο πεδίο. Ο διαμαγνητισμός των αρωματικών συστημάτων παρατηρείται εύκολα από τις προκαλούμενες χημικές μετατοπίσεις (chemical shifts) στα φάσματα NMR καθώς και από τις τιμές της διαμαγνητικής επιδεικτικότητας και της διαμαγνητικής ανισοτροπίας όταν αυτές μετρηθούν με τις κατάλληλες μεθόδους.

Το μοντέλο του ρεύματος δακτυλίου προτάθηκε πριν από περίπου εξήντα χρόνια και από τότε μέχρι και σήμερα χρησιμοποιείται ευρύτατα για τη διαπίστωση ύπαρξης αρωματικότητας σε κυκλικά συστήματα. Η ικανότητα μιας ένωσης να διατηρεί το ρεύμα του δακτυλίου της μπορεί να οριστεί και ως μαγνητική αρωματικότητα. Οι αρωματικές ενώσεις ονομάζονται διατροπικές και αντίστοιχα οι αντιαρωματικές ενώσεις ονομάζονται παρατροπικές.

Από τα πρώτα μαγνητικά κριτήρια αρωματικότητας ενός συστήματος οι χαρακτηριστικές μετατοπίσεις στα φάσματα ^1H NMR, η ανισοτροπία και η διαμαγνητική επιδεικτικότητα, καθώς και η ανύψωση της μαγνητικής επιδεικτικότητας (magnetic exaltation) του συστήματος (Λ) είναι αυτά που χρησιμοποιούνται περισσότερο μέχρι και σήμερα.¹⁷⁻¹⁹

Τα αρωματικά συστήματα εμφανίζουν ιδιαίτερα υψηλές τιμές διαμαγνητικών ανισοτροπιών οι οποίες ορίζονται από τη σχέση:

$$\Delta\chi^m = \chi_{zz}^m - \frac{1}{2} \{\chi_{xx}^m + \chi_{yy}^m\}$$

Όπου χ_{zz}^m , χ_{xx}^m και χ_{yy}^m είναι οι κυριότερες συνιστώσες της διαμαγνητικής επιδεικτικότητας. Η διαφορά μεταξύ της πραγματικής μέσης επιδεικτικότητας και της υπολογιζόμενης σε ένα υποθετικό μοντέλο, με τη χρήση προσαρτημάτων ατόμων και δεσμών, ορίζεται ως μαγνητική ανύψωση και δίνεται από τον τύπο :

$$\Lambda^m = \bar{\chi}^m - \chi_{calc}^m$$

Στην περίπτωση των αρωματικών ενώσεων οι μαγνητικές ανυψώσεις παίρνουν αρνητικές τιμές, ενώ αντίθετα στις αντιαρωματικές ενώσεις οι τιμές τους είναι θετικές.

Τόσο η μαγνητική επιδεικτικότητα όσο και η πυρηνική μαγνητική προστασία μπορούν να εκφραστούν ως άθροισμα διαμαγνητικών και παραμαγνητικών όρων του ρεύματος του δακτυλίου. Έτσι, σε ένα σύστημα κλειστής στοιβάδας με N ηλεκτρόνια, η πρώτης τάξης πυκνότητα ρεύματος στο σημείο $\mathbf{r}$ δίνεται από τη σχέση:

$$\mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{ie\hbar N}{m_e} \left[\int (\Psi_0 \nabla \Psi_0^{(1)} - \Psi_0^{(1)} \nabla \Psi_0) d\mathbf{r} \right]$$

όπου Ψ_0 είναι η αδιατάρακτη κυματοσυνάρτηση και $\Psi_0^{(1)}$ η πρώτης τάξης διαταραγμένη κυματοσυνάρτηση σε ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο με ένταση B και η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$\Psi_0^{(1)} = \frac{e}{2m_e} \left[\sum_{\nu > 0} \Psi_1 \frac{\langle \Psi_1 | \hat{L}(0) | \Psi_0 \rangle}{E_1 - E_0} \right] \cdot B + \left[\sum_{\nu > 0} \Psi_1 \frac{\langle \Psi_1 | \hat{P} | \Psi_0 \rangle}{E_1 - E_0} \right] \cdot B = \Psi_0^{(p)} + \Psi_0^{(d)}$$

όπου $\hat{L}(0)$ είναι ο τελεστής γωνιακής ορμής για την περιστροφή γύρω από ένα σύστημα αξόνων συντεταγμένων και $\hat{P}$ ο μεταθετικός τελεστής γωνιακής ορμής. Οι τελεστές $\hat{L}(0)$ και $\hat{P}$ είναι αθροίσματα τελεστών ενός ηλεκτρονίου.²⁰ Για το λόγο αυτό η πρώτης τάξης διορθωμένη κυματοσυνάρτηση $\Psi_0^{(1)}$ μετατρέπεται σε άθροισμα καταστάσεων (Sum Over States)²¹ στο οποίο η Ψ_1 αποτελείται από απλές διεγερμένες διαμορφώσεις που προέρχονται από την Ψ_0 με τη διέγερση ενός ηλεκτρονίου από ένα κατειλημμένο σε ένα κενό τροχιακό. Σύμφωνα λοιπόν με τα προηγούμενα η πρώτης τάξης διορθωμένη πυκνότητα ρεύματος δακτυλίου στο σημείο $\mathbf{r}$ μπορεί να γραφεί ως άθροισμα των συνεισφορών από τα κατειλημμένα τροχιακά ως εξής:

$$\mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{r}) = 2 \sum_{n=1}^{N/2} \mathbf{j}_n^{(1)}(\mathbf{r})$$

Σύμφωνα πάντα με το άθροισμα καταστάσεων (Sum Over States), η εξίσωση της μαγνητικά διαταραγμένης κυματοσυνάρτησης πρώτης τάξης $\Psi_0^{(1)}$ μπορεί να διερευνηθεί και με βάση τα κατειλημμένα και μη κατειλημμένα μοριακά τροχιακά ψ_n και ψ_p αντίστοιχα αλλά και με βάση τις ιδιοτιμές των τροχιακών αυτών.

Όταν το μόριο είναι συμμετρικό, η διαταραγμένη κυματοσυνάρτηση μπορεί να βοηθήσει ώστε να γίνει αντιληπτό ποιες από τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις συνεισφέρουν στο ολικό ρεύμα του δακτυλίου. Το παραμαγνητικό ρεύμα προέρχεται από το τροχιακό $\psi_p^{(p)}$ και εξαρτάται από τον περιστροφικό τελεστή (Rotational Operator) R_z , ενώ το διαμαγνητικό ρεύμα προέρχεται από το τροχιακό $\psi_p^{(d)}$ και εξαρτάται από τον μεταφορικό τελεστή (Translational Operator) T_{xy} . Έτσι, μια διέγερση από ένα κατειλημμένο σε ένα κενό τροχιακό ($\psi_n \rightarrow \psi_p$) συνεισφέρει στο παραμαγνητικό ρεύμα δακτυλίου όταν οι συμμετρίες αντιστοιχούν στο αποτέλεσμα του περιστροφικού τελεστή R_z , ενώ αντίθετα συνεισφέρει στο διαμαγνητικό ρεύμα όταν το αποτέλεσμα των συμμετριών

αντιστοιχεί στο μεταφορικό τελεστή T_{xy} . Η αντιστοίχιση αυτή γίνεται εύκολα με τη βοήθεια των πινάκων συμμετρίας των ομάδων σημείου.^{22,23}

Τα μαγνητικά πεδία τα οποία δημιουργούνται από τα ρεύματα των δακτυλίων καταγράφονται με τοπολογική ανάλυση, με τη λεπτομερή όμως οπτικοποίησή τους να είναι αρκετά δύσκολη. Ωστόσο, χάρτες πυκνότητας ρεύματος υψηλής ποιότητας λαμβάνονται με την υψοκεντρική μέθοδο (Continuous Transformation of Origin of the Current Density-Diamagnetic Zero CT OCD-DZ).²⁴⁻²⁶ Η κατανομή που προκύπτει (υψοκεντρική κατανομή) είναι η μόνη που επιτρέπει τον καθαρό διαχωρισμό των συνεισφορών των τροχιακών στην αρωματικότητα. Η χρήση της επιτρέπει τη δημιουργία επιφανειών πυκνότητας ρεύματος αλλά και την οπτικοποίηση του ρεύματος του δακτυλίου. Επιπροσθέτως η απόκριση ενός μορίου σε εξωτερικό μαγνητικό πεδίο έντασης B , μπορεί να εκτιμηθεί από τη γραφική παράσταση του παραγόμενου μαγνητικού πεδίου στο δακτύλιο του μορίου.²⁷ Είναι αποδεδειγμένο ότι τα μόρια τα οποία περιέχουν κάποιο π -ηλεκτρονικό σύστημα χαρακτηρίζονται από αρκετά υψηλή μαγνητική απόκριση, ενώ αντίθετως τα συστήματα δίχως π -σύστημα χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα χαμηλή μαγνητική απόκριση.

Ο πλέον χρησιμοποιούμενος μαγνητικός δείκτης αρωματικότητας ανόργανων χημικών συστημάτων είναι ο δείκτης NICS (Nucleus Independent Chemical Shift) που προτάθηκε από τον Schleyer και τους συνεργάτες του στα 1996.²⁸ *Ο δείκτης NICS ορίζεται ως η αρνητική τιμή της ισοτροπικής χημικής μετατόπισης στο φάσμα NMR του συστήματος το οποίο μελετάται, όπως αυτή υπολογίζεται στο κέντρο του δακτυλίου και σε όποιο άλλο σημείο του υπό μελέτη συστήματος που παρουσιάζει ενδιαφέρον.*²⁹⁻³³

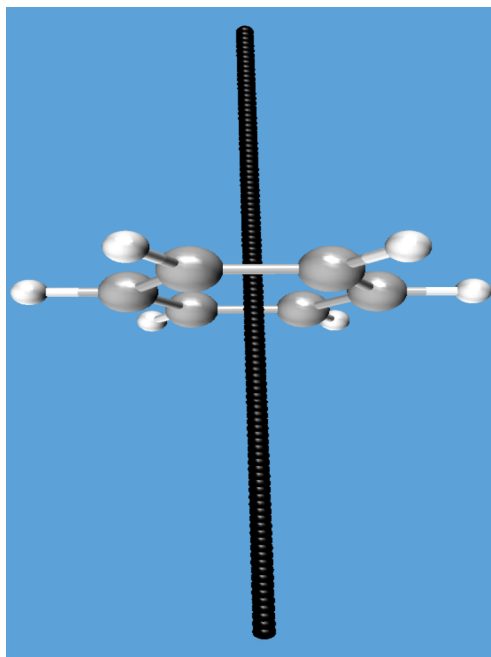
Ο δείκτης NICS υπολογίζεται ως εξής: Στα σημεία του συστήματος, που παρουσιάζουν ενδιαφέρον, τοποθετούνται υποθετικά άτομα «φαντάσματα» Bq. Στη συνέχεια υπολογίζεται το φάσμα NMR του συστήματος με τη μέθοδο GIAO (Gauge Including Atomic Orbitals) και λαμβάνονται οι τιμές του ισοτροπικού στοιχείου του ταυστή προστασίας (Shielding Tensor Element) των Bq. Οι αρνητικές τιμές του δείκτη NICS αντιστοιχούν σε αρωματικότητα, ενώ αντίθετα οι θετικές τιμές του δείκτη αντιστοιχούν σε αντιαρωματικότητα του υπό μελέτη συστήματος. Καθώς ο δείκτης NICS είναι ευρύτατα χρησιμοποιούμενος δείκτης για τη μελέτη της αρωματικότητας, υπάρχει μια ολόκληρη κατηγορία μεθόδων που βασίζονται σε αυτόν γεγονός που τον καθιστά έναν από τους σημαντικότερους δείκτες αρωματικότητας.

Ο δείκτης NICS μπορεί να υπολογιστεί τόσο στο κέντρο του υπό μελέτη δακτυλίου, NICS(0) όσο και σε σημεία εκτός του επιπέδου του δακτυλίου. Επίσης ο δείκτης NICS σε ένα συγκεκριμένο σημείο μπορεί να αναλυθεί στην παρατροπική και τη διατροπική συνιστώσα, αλλά

και να μελετηθούν συνεισφορές των μοριακών τροχιακών στο δείκτη (MO-NICS). Τέλος η αποτύπωση του δείκτη NICS μπορεί να γίνει και στον τρισδιάστατο χώρο.

Από όλες τις μεθόδους που αναφέρονται στο δείκτη NICS αυτή η οποία ενίσχυσε και διέδωσε περισσότερο τη χρήση του είναι η ανάλυση του δείκτη NICS σε συνιστώσες. Σύμφωνα λοιπόν με αυτήν, ο δείκτης NICS μπορεί να αναλυθεί στις συνιστώσες του πάνω στο επίπεδο του δακτυλίου (in-plane) NICS_{xx} και NICS_{yy} καθώς και στη συνιστώσα εκτός επιπέδου (out-of-plane) NICS_{zz} η οποία είναι κάθετη στο επίπεδο του δακτυλίου. Οι δείκτες $\text{NICS}_{zz}(0)$ και $\text{NICS}_{zz}(1)$ (σε απόσταση από το κέντρο του δακτυλίου ίση με 1 Å) θεωρούνται από τους καλύτερους για τη διάγνωση της αρωματικότητας ενός συστήματος. Τέλος τα αποτελέσματα που λαμβάνονται μπορούν να αναλυθούν με βάση το κριτήριο CMO-NICS το οποίο μας δίνει τη συνεισφορά κάθε κανονικού μοριακού τροχιακού (Canonical Molecular Orbital) στην τιμή του NICS.³⁴ Δυστυχώς όμως η ανάλυση αυτή δεν παρέχει καμία απολύτως φυσική εξήγηση της συνεισφοράς του εκάστοτε κανονικού μοριακού τροχιακού στο δείκτη NICS.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι καμπύλες NICS-scan που αναφέρονται και ως NICS-scan profiles. Συγκεκριμένα αντί του ενός «φανταστικού» ατόμου Bq το οποίο τοποθετείται στο κέντρο του επιπέδου του δακτυλίου, τοποθετούνται επίσης μία σειρά από τέτοια «φανταστικά» άτομα Bq σε πολύ μικρή απόσταση μεταξύ τους (περί τα 0,1 Å) κατά μήκος μίας νοητής ευθείας γραμμής η οποία περνά από το κέντρο του δακτυλίου με κατεύθυνση κάθετη στο επίπεδο αυτού. Συνήθως τα «φανταστικά» άτομα τοποθετούνται σε απόσταση έως και 5 Å πάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου της υπό μελέτη ένωσης και σε διαστήματα των 0,1 Å και δημιουργούνται έτσι οι καμπύλες NICS(R)-R. Στο σχήμα 1.30 φαίνονται τα άτομα Bq τοποθετημένα κατά μήκος του άξονα των z στο μόριο του βενζολίου.



Σχήμα 1.30. «Φανταστικά» άτομα Bq κατά μήκος του άξονα των z στο μόριο του βενζολίου.

Στη συνέχεια εκτελείται υπολογισμός του φάσματος NMR με τη μέθοδο GIAO και κατασκευάζονται οι καμπύλες NICS(R)-R.³⁵⁻³⁸ Συνήθως σχεδιάζονται τρεις τύποι καμπύλων NICS(R)-R:

1. Η καμπύλη $\text{NICS}^{\text{iso}}(\text{R})\text{-R}$
2. Η καμπύλη $\text{NICS}_{\text{in}}(\text{R})\text{-R}$ (in-plane). Τα $\text{NICS}_{\text{in}}(\text{R})$ αντιστοιχούν στα αθροίσματα των τανυστών $\text{NICS}_{xx}(\text{R})$ και $\text{NICS}_{yy}(\text{R})$.
3. Η καμπύλη $\text{NICS}_{\text{out}}(\text{R})\text{-R}$ (out-of-plane) ή καμπύλη $\text{NICS}_{zz}(\text{R})\text{-R}$.

Ανάλογα με τη μορφή των παραπάνω καμπυλών μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα για το εισαγόμενο ρεύμα του δακτυλίου, οπότε η υπό μελέτη ένωση μπορεί να χαρακτηριστεί ως αρωματική, αντιαρωματική ή μη αρωματική. Από τις καμπύλες αυτές οι καμπύλες $\text{NICS}_{zz}(\text{R})\text{-R}$ περιγράφουν καλύτερα τη μαγνητική απόκριση του συστήματος και αποτελούν τον πιο αξιόπιστο δείκτη της αρωματικότητας.

Εκτός από το δείκτη NICS ένας άλλος μαγνητικός δείκτης της αρωματικότητας είναι ο δείκτης ACID (Anisotropy Current Induced Density) ο οποίος βασίζεται στην ανισοτροπία της πυκνότητας του εισαγόμενου ρεύματος. Η ACID αποτελεί μονοδιάστατο μέγεθος, ανεξάρτητο από την ένταση αλλά και τη διεύθυνση του μαγνητικού πεδίου και υπολογίζεται με τη βοήθεια του ανύσματος της πυκνότητας ρεύματος με βάση την παρακάτω σχέση:³⁹

$$\Delta T_s^{(1)}(r)^2 = \frac{1}{3} \left[(j_{xx} - j_{yy})^2 + (j_{yy} - j_{zz})^2 + (j_{zz} - j_{xx})^2 \right] + \frac{1}{2} \left[(j_{xy} + j_{yx})^2 + (j_{xz} + j_{zx})^2 + (j_{yz} + j_{zy})^2 \right]$$

Τέλος έχει προταθεί και ο δείκτης ARCS (Aromatic ring current shielding) ο οποίος βασίζεται στην παραδοχή ότι η ισχύς και το μέγεθος του ρεύματος του δακτυλίου, I_{ring} καθορίζονται από την πυρηνική μαγνητική προστασία.⁴⁰ Η πυρηνική μαγνητική προστασία $\sigma(z)$ υπολογίζεται σε διάφορα σημεία κατά μήκος μιας νοητής ευθείας, η οποία είναι κάθετη στο επίπεδο του δακτυλίου και περνά από το κέντρο του. Θεωρώντας ότι το ρεύμα δακτυλίου στις αρωματικές ενώσεις είναι κυκλικό, η ένταση του παραγόμενου μαγνητικού πεδίου που εφαρμόζεται κάθετα στο επίπεδο του δακτυλίου, δίνεται από τη σχέση:

$$B(z)_{\text{ind}} = \frac{\mu_0 I_{\text{ring}}}{2} \frac{R^2}{(z^2 + R^2)^{3/2}} = -\sigma(z) B_{\text{ext}}$$

όπου R είναι η ακτίνα του δακτυλίου, z κάθετη απόσταση από το κέντρο του δακτυλίου, B_{ind} και B_{ext} είναι το εισαγόμενο και το εξωτερικά εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο και $\sigma(z)$ η εξαρτώμενη από την απόσταση συνάρτηση της μαγνητικής προστασίας.

Από την παραπάνω σχέση προκύπτει η σχέση της ισοτροπικής μαγνητικής προστασίας και της παραγώγου του ρεύματος του δακτυλίου ως προς την ένταση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.

$$\sigma(z) = -\frac{\mu_0}{2} \frac{\partial I_{\text{ring}}}{\partial B_{\text{ext}}} \frac{R^2}{(z^2 + R^2)^{3/2}}$$

Η ένταση δηλαδή του ρεύματος δακτυλίου για ένα εξωτερικό μαγνητικό πεδίο B_{ext} δίνεται από τη σχέση:

$$I_{\text{ring}} = \frac{\partial I_{\text{ring}}}{\partial B_{\text{ext}}} B_{\text{ext}}$$

Υπολογίζοντας λοιπόν τη συνάρτηση πυρηνικής μαγνητικής προστασίας για τις διάφορες τιμές του z προκύπτουν διάφορες τιμές για την παραγώγο της έντασης του ρεύματος δακτυλίου ως προς την ένταση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου μαγνητικού πεδίου.

Ηλεκτρονικά κριτήρια της αρωματικότητας

Τα ηλεκτρονικά κριτήρια της αρωματικότητας βασίζονται στην ηλεκτρονική δομή των μορίων. Στην οργανική χημεία μελετώντας την αρωματικότητα του βενζολίου ο απεντοπισμός της ηλεκτρονικής πυκνότητας συμβαίνει με τη βοήθεια των π -MO τα οποία προκύπτουν από την πλάγια αλληλεπικάλυψη των p_z ΑΟ. Στα μεταλλικά συστήματα τα μοριακά τροχιακά (MO) τα

οποία είναι απεντοπισμένα, υποστηρίζουν και αυτά τον κυκλικό απεντοπισμό ηλεκτρονίων που είναι χαρακτηριστικό της αρωματικότητας.

Η αρωματικότητα μπορεί λοιπόν να διακριθεί με βάση τον τύπο των μοριακών τροχιακών σε σ -, π -, δ - και φ -τύπου. Διάφορες επίπεδες κυκλικές ενώσεις με μοριακό τύπο A_n και A_nB_n όπου A = στοιχεία μετάπτωσης, λανθανίδες ή ακτινίδες και $B = H, C, O, NH$ και $n = 3-6$ παρουσιάζουν αρωματικότητα η οποία προέρχεται από συνδυασμούς των παραπάνω τύπων τροχιακών και ονομάζεται πολύμορφη αρωματικότητα.

Η σ -αρωματικότητα υποστηρίζεται από τα απεντοπισμένα σ -μοριακά τροχιακά τα οποία προκύπτουν από το γραμμικό συνδυασμό s -, p -, d - και f -ατομικών τροχιακών. Η π -αρωματικότητα υποστηρίζεται από απεντοπισμένα π -μοριακά τροχιακά τα οποία προέρχονται από αλληλεπικάλυψη p -, d - και f -ατομικών τροχιακών. Η δ -αρωματικότητα υποστηρίζεται από απεντοπισμένα δ -μοριακά τροχιακά, ενώ η φ -αρωματικότητα από απεντοπισμένα φ -μοριακά τροχιακά. Τα μεν πρώτα προκύπτουν από την αλληλεπικάλυψη των d -AO τα δε δεύτερα από την αλληλεπικάλυψη των f -AO.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η ύπαρξη και μόνο απεντοπισμένων μοριακών τροχιακών σε ένα σύστημα δεν είναι ικανή να δώσει πληροφορίες σχετικά με τον τύπο της αρωματικότητας του συστήματος. Θα πρέπει να γίνει περαιτέρω έλεγχος σχετικά με το αν τα μοριακά τροχιακά είναι μαγνητικά ενεργά. Θα πρέπει δηλαδή τα μοριακά τροχιακά να συμμετέχουν σε μεταπτώσεις ηλεκτρονίων οι οποίες να οδηγούν σε διατροπικό ρεύμα δακτυλίου, το οποίο και σχετίζεται με την αρωματικότητα.

Ένας ηλεκτρονικός δείκτης διάγνωσης της αρωματικότητας βασίζεται στις τοπολογικές ιδιότητες της ηλεκτρονιακής πυκνότητας σε συγκεκριμένα κρίσιμα σημεία εξαμελών δακτυλίων χρησιμοποιώντας τη θεωρία AIM (Atoms in Molecules) που προτάθηκε από τον Bader.⁴¹⁻⁴³ Οι Becke και Edgecombe⁴⁴ χρησιμοποίησαν τη συνάρτηση εντοπισμού ηλεκτρονίων ELF (Electron Localization Function) για να συσχετίσουν τις ιδιότητες της ηλεκτρονιακής πυκνότητας με την ύπαρξη αρωματικότητας σε ένα σύστημα.^{45,46} Η ELF ορίζεται αναφορικά με την περίσσεια της τοπικής πυκνότητας κινητικής ενέργειας του συστήματος εξαιτίας της απαγορευτικής αρχής του Pauli και της πυκνότητας κινητικής ενέργειας των Thomas-Fermi. Ο τύπος που δίνει την ELF είναι:

$$ELF = \left[1 + \left(\frac{T(r)}{T_F(r)} \right)^2 \right]^{-1}$$

όπου $T(\rho(r))$ είναι η περίσσεια της τοπικής πυκνότητας κινητικής ενέργειας του συστήματος εξαιτίας της απαγορευτικής αρχής του Pauli και $T_h(\rho(r))$ της πυκνότητας κινητικής ενέργειας των Thomas-Fermi.

Οι παραπάνω ποσότητες μπορούν να υπολογιστούν με βάση τα τροχιακά Kohn – Sham στην περίπτωση μιας κυματοσυνάρτησης με μοναδική οριζούσα:

$$T(\rho(r)) = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \Psi_i(r)|^2 - \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho(r)|^2}{\rho(r)}$$

και

$$T_h(\rho(r)) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho(r)^{5/3}$$

$$\rho(r) = \sum_i |\nabla \Psi_i(r)|^2$$

Η ανάλυση με τη χρήση της συνάρτησης εντοπισμού ηλεκτρονίων ELF δίνει μία κατανομή και εντοπισμό της ηλεκτρονιακής πυκνότητας σε διαφορετικούς χώρους του μορίου, που ονομάζονται «λειάνες - κοιλότητες». Εκτός από την ELF και η ανάλυση NBO (Natural Bond Orbital) έχει χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της αρωματικότητας.^{47,48}

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1 Kekule, A. *Bull. Chem. Soc. Fr.* **1865**, 3, 98.
- 2 Wang, Y.; Robinson G. H. *Organometallics* **2007**, 26, 2.
- 3 Lee, V. Y.; Sekiguchi, A *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2.
- 4 Tsipis, C. A. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 2740.
- 5 Boldyrev, A. I.; Wang, L.S. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3716.
- 6 Schleyer, P.v.R. Thematic issue "Aromaticity" *Chem. Rev.* **2001**, 101, 5.
- 7 Schleyer, P.v.R. Thematic issue "Derealization Pi and Sigma" *Chem. Rev.* **2001**, 105, 10.
- 8 Masui, H. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219, 957.
- 9 Chen, Z.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P.v.R. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 3842.
- 10 Corminboeuf, C.; Heine, T.; Seifert, G.; Schleyer, P.v.R.; Weber, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 273.
- 11 Lazzeretti, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 217.
- 12 Havenith, R. W. A.; Engelberts, J. J.; Fowler, P. W.; Steiner, E.; van Lenthe, J. H.; Lazzeretti, P. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 289.
- 13 De Proft, F.F.; Geerlings, P. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1451.
- 14 Katritzky, A. R.; Jug, K.; Oniciu, D.C. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1421.
- 15 Gomes, J. A. N. F.; Mallion, R. B. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1349.
- 16 Krygowski, T. M.; Cyranski, M. K. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1385.
- 17 Hutter, D. H.; Flygare, W. H. *Top. Curr. Chem* **1976**, 63, 89.
- 18 Flygare, W. H. *Chem. Rev.* **1974**, 74, 653.
- 19 Dauben H. J. Jr.; Wilson, J. D.; Laity, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 811.
- 20 Lazzeretti, P. In: Emsley, J. W.; Feeney, J.; Sutcliffe, L. H. (eds) *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands 1* 2000.
- 21 Periyasamy, G.; Burton, N. A.; Hillier, I. H.; Thomas, J. M. H. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 5960.
- 22 Steiner, E.; Fowler, P. W. *Chem. Commun.* **2001**, 2220
- 23 Fowler, P. W.; Steiner, E.; Havenith, R. W. A.; Jenneskens, L. W. *Magn. Reson. Chem.* **2004**, 42, 68.
- 24 Zanasi, R.; Fowler, P. W. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 238, 270.
- 25 Fowler, P. W.; Zanasi, R.; Cadioli, B.; Steiner, E. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 251, 132.
- 26 Zanasi, R.; Lazzeretti, P. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, 60, 249.

- 27 Merino, G.; Heine, T.; Seifert, G. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4367.
- 28 Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N. J. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- 29 Schleyer, P. v. R.; Jiao, H. *Pure. Appl. Chem.* **1996**, *68*, 209.
- 30 Schleyer, P. v. R.; Manoharan, M.; Wang, Z.; Kiran, X. B.; Jiao, H.; Puchta, van Eikema Hommes, R.; N. J. R., *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2465.
- 31 Schleyer, P. v. R.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N. J. R.; Markin, V. G.; Malkinba, O. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12669.
- 32 Klod, S.; Kleinpeter, E. *J. Chem. Soc. Perkin Trans* **2001**, *2*, 1893.
- 33 Wodrich, M. D.; Corminboeuf, C.; Park, S. S.; Schleyer, P. v. R. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4582.
- 34 Bohmann, J. A.; Weinhold, F.; Farrar, T. C. *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 173.
- 35 Stanger, A. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2745.
- 36 Poater, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Sola, M. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1700.
- 37 Jimenez-Halla, J. O. C.; Matito, E.; Robles, J.; Sola, M. *J. Organometal. Chem.* **2006**, *691*, 4359.
- 38 Stanger, A. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 883.
- 39 Geuenich, D.; Hess, K.; Kohler, F.; Herges, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3758.
- 40 Juselius, J.; Sundholm, D.; Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3952.
- 41 Bader, R. F. W. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 9.
- 42 Bader, R. F. W. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 893.
- 43 Bader, R. F. W. *Atoms in molecules: a quantum theory*, Oxford University Press, Oxford (1990)
- 44 Becke, A.; Edgecombe, K. J. *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 5397.
- 45 Silvi, B.; Savin, A. *Nature* **1994**, *371*, 683.
- 46 Silvi, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 256.
- 47 Bean, G. P. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 297.
- 48 Sadlej-Sosnowska, N. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8737.

2

ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΑ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΑ – ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Το αυξημένο ενδιαφέρον για τις δομικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των ανόργανων συστημάτων, όπως αυτά που μελετούνται στην παρούσα διατριβή, πηγάζει από την αυξημένη αναζήτηση προς το σχεδιασμό και την κατασκευή νέων υλικών νανομηχανικής (nanofunctional materials). Πιο συγκεκριμένα τα ανόργανα αυτά χημικά συστήματα έχουν προκαλέσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων τα τελευταία χρόνια λόγω των ιδιαίτερων ηλεκτρικών, μαγνητικών, οπτικών, θερμικών, ηλεκτρονικών, καταλυτικών και μηχανικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν.

2.1.1. Υπολογιστικά πρωτόκολλα που εφαρμόστηκαν για τη μελέτη των clusters Pt_3 (3:3:3), Pt_3Ti και Pt_3TiPt_3

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της γεωμετρίας και της ηλεκτρονικής δομής των clusters Pt_3 (3:3:3), Pt_3Ti και Pt_3TiPt_3 είναι η DFT. Ο κύριος λόγος είναι ότι τα cluster που μελετήθηκαν περιέχουν μεγάλο αριθμό βαρέων μετάλλων, οπότε η μέθοδος DFT είναι η πλέον κατάλληλη για κβαντοχημικούς υπολογισμούς σε μόρια που περιέχουν τα άτομα αυτά. Τα αποτελέσματα της μεθόδου DFT βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα.

Για το σχεδιασμό των cluster χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό πακέτο Chemoffice Ultra V12 2010 της Cambridge Soft.^{1,2} Οι κβαντοχημικοί υπολογισμοί έγιναν με τη βοήθεια του πολύ γνωστού λογισμικού πακέτου Gaussian.^{3,4}

Πλήρης βελτιστοποίηση της γεωμετρικής δομής των clusters $[Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3]$, $[(\mu_3-Ti)Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3]^+$ και $[(\mu_6-Ti)\{Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3\}_2]^+$, χωρίς περιορισμούς συμμετρίας έγινε με την υβριδική συναρτησιακή τριών παραμέτρων του Becke σε συνδυασμό με τη συναρτησιακή συσχέτισης των Lee-Yang-Parr που συμβολίζεται ως συναρτησιακή B3LYP^{5,6} χρησιμοποιώντας το σύνολο βάσης τριπλού ζήτα LANL2TZ(f)⁷ για τα άτομα του Pt και το σύνολο βάσης του Pople διπλού ζήτα 6-31G(d,p) για τα άτομα των αμετάλλων. Το υπολογιστικό πρωτόκολλο συμβολίζεται ως B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) ∪ 6-31G(d,p)(E) (E = άτομο αμετάλλου). Η διαπίστωση του αν οι δομές που προέκυψαν από τη βελτιστοποίηση αντιστοιχούν σε ελάχιστα της επιφάνειας δυναμικής ενέργειας (potential energy surface, PES) ή αντιστοιχούν σε αυχένα της PES (saddle points) βασίστηκε στην ανάλυση των συχνοτήτων δόνησης των φασμάτων IR των ενώσεων. Η απουσία μιγαδικών συχνοτήτων δόνησης (NImag = 0) δηλώνει ότι οι βελτιστοποιημένες δομές αντιστοιχούν σε ελάχιστα της PES. Οι ολικές ηλεκτρονικές ενέργειες διορθώθηκαν για σταθερή πίεση και θερμοκρασία 298 K για διαφορές μηδενικού σημείου (zero point energy, ZPE) και για συνεισφορές των μεταφορικών, περιστροφικών και δονητικών συναρτήσεων διαχωρισμού (partition functions). Οι βελτιστοποιήσεις των γεωμετρικών δομών των cluster και η

συνακόλουθη ανάλυση των αρμονικών συχνοτήτων δόνησης έγινε με το υπολογιστικό πακέτο Gaussian03.³ Οι υπολογισμοί TD-DFT (εξαρτώμενη από το χρόνο DFT) έγιναν στο επίπεδο CAM-B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) ∪ 6-31G(d,p)(E) στην αέρια φάση χρησιμοποιώντας το υπολογιστικό πακέτο Gaussian09⁴ περιλαμβάνοντας στους υπολογισμούς τις χαμηλότερες ενεργειακά 50 διεγέρσεις απλής-απλής.

Η πληθυσμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών δεσμού (natural bond orbital, NBO), έγινε με τη μεθοδολογία που ανέπτυξε ο Weinhold.^{7,8}

Οι μαγνητικοί τανυστές προστασίας υπολογίστηκαν με τη μέθοδο GIAO (gauge-including atomic orbitals) στα πλαίσια της DFT^{9,10} και στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) ∪ 6-31G(d,p)(E) χρησιμοποιώντας το υπολογιστικό πακέτο Gaussian09⁴. Οι ανεξάρτητες των πυρήνων χημικές μετατοπίσεις (Nucleus independent chemical shift, NICS) υπολογίστηκαν με τη μέθοδο που αναπτύχθηκε από τον Schleyer και τους συνεργάτες του.¹¹ Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή υπολογίζονται τα στοιχεία των μαγνητικών τανυστών προστασίας για μια σειρά ατόμων «φαντασμάτων» (ghost atoms), Bq, που τοποθετούνται κατά μήκος του άξονα των x που είναι κάθετος στο κέντρο του δακτυλίου Pt₃, και σχεδιάζονται οι καμπύλες NICS(R)-R. Οι αρνητικές τιμές δείχνουν διατροπικό ρεύμα δακτυλίου (αρωματικότητα), ενώ οι θετικές τιμές δείχνουν παρατροπικό ρεύμα δακτυλίου (αντιαρωματικότητα).

Η ανάλυση κατάτμησης φορτίου (Charge decomposition analysis, CDA) που αναπτύχθηκε από τον Frenking και τους συνεργάτες του^{12,13} εκτελέστηκε με το πρόγραμμα AOMix¹⁴⁻¹⁶ και έγινε στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) ∪ 6-31G(d,p)(E).

Η ανάλυση κατάτμησης ενέργειας (Energy decomposition analysis, EDA)¹⁷⁻¹⁹ εκτελέστηκε με το υπολογιστικό πακέτο ADF 2010.01.²⁰ Οι υπολογισμοί EDA έγιναν στο επίπεδο B3LYP-D/TZ2P, ενώ ελήφθησαν υπόψη αριθμητικά γινόμενα σχετικιστικών φαινομένων χρησιμοποιώντας την προσέγγιση μηδενικής τάξης (Zero-Order Regular Approximation, ZORA).²¹⁻²⁵ Η συναρτησιακή B3LYP-D είναι η κανονική υβριδική συναρτησιακή B3LYP που περιλαμβάνει όμως διορθώσεις διασποράς (dispersion corrections).²⁶ Το σύνολο βάσης TZ2P συνίσταται από συναρτήσεις πυρήνα διπλού ζήτα, συναρτήσεις σθένους τριπλού ζήτα, και διπλά πολωμένες συναρτήσεις με τα ηλεκτρόνια του πυρήνα (core) όλων των ατόμων να επεξεργάζονται με την προσέγγιση του παγωμένου πυρήνα.²⁷ Τα διαγράμματα του εντοπιστή εντοπισμένου τροχιακών (Localized Orbital Locator, LOL), της συνάρτησης ηλεκτρονικού εντοπισμού (Electron Localization Function, ELF) και της κλίσης της ανηγμένης πυκνότητας RDG (Reduced Density Gradient), ελήφθησαν με το υπολογιστικό πακέτο Multiwfn 2.5.²⁸

Για την ευκολότερη εξαγωγή και επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε επίσης το πρόγραμμα Gauss View 5.0 αλλά και το πρόγραμμα Chemoffice V12.

2.1.3. Υπολογιστικά πρωτόκολλα που εφαρμόστηκαν για τη μελέτη της νανοκαταλυτικής οξείδωσης του CO από το ανιονικό τριγωνικό cluster $[c-Pt_3]^-$.

Η γεωμετρία των διαφόρων μοριακών συστημάτων του λευκοχρύσου βελτιστοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το υβριδικό συναρτησιακό MPW1PW91 το οποίο περιλαμβάνει το συναρτησιακό ανταλλαγής των Perdew-Wang όπως αυτό τροποποιήθηκε από τους Adamo και Barone σε συνδυασμό με το συναρτησιακό συσχέτισης του Adamo, PW91.²⁹ Στους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκε για όλα τα άτομα το σύνολο βάσης SDD το οποίο περιλαμβάνει ψευδοδυναμικά εσωτερικών ηλεκτρονίων Stuttgart/Dresden (Stuttgart/Dresden ECPs). Επομένως, η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής θα συμβολίζεται ως MPW1PW91/SDD. Η εύρεση των τοπικών ελαχίστων στις αντίστοιχες υπερεπιφάνειες δυναμικής ενέργειας (PESs), πιστοποιήθηκε από τον υπολογισμό των κανονικών τρόπων δόνησης στο ίδιο επίπεδο θεωρίας, και σε κάθε περίπτωση είχαμε απουσία φανταστικών συχνοτήτων ($NImag = 0$). Όλοι οι υπολογισμοί έγιναν για την αέρια φάση με χρήση του υπολογιστικού πακέτου Gaussian09.⁴ Για τον εντοπισμό πιθανών μεταβατικών καταστάσεων (first order saddle points) στην υπερεπιφάνεια δυναμικής ενέργειας, PES, της καταλυτικής αντίδρασης χρησιμοποιήθηκε το keyword Opt = TS και επιβεβαιώθηκε η φύση της TS από την εμφάνιση μιας μιγαδικής συχνότητας δόνησης ($NImag = 1$).

2.1.3. Υπολογιστικά πρωτόκολλα που εφαρμόστηκαν για τη μελέτη των clusters των λανθανιδίων

Η γεωμετρία όλων των ενώσεων των λανθανιδίων που μελετήθηκαν, βελτιστοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το υβριδικό συναρτησιακό PBE0. Με το συγκεκριμένο συναρτησιακό η ενέργεια ανταλλαγής λαμβάνεται υπόψη κατά 25%, ενώ η ενέργεια συσχέτισης κατά 75%. Το PBE0 δημιουργήθηκε από τον Adamo,²⁹ ο οποίος ουσιαστικά μετέτρεψε σε υβριδικό το καθαρό συναρτησιακό των Perdew, Burke και Ernzerhof^{30,31} που αναπτύχθηκε το 1996. Το σύνολο βάσης που χρησιμοποιήθηκε, περιελάμβανε το SARC-ZORA³² για τα άτομα των λανθανιδίων καθώς επίσης και το 6-311++G(d,p) για τα άτομα όλων των υπόλοιπων στοιχείων. Επομένως, η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στους υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής θα συμβολίζεται ως PBE0/SARC-ZORA(Ln) 6-311++G(d,p)(E). Η εύρεση των τοπικών ελαχίστων στις αντίστοιχες υπερεπιφάνειες δυναμικής ενέργειας (PESs), πιστοποιήθηκε από τον υπολογισμό των κανονικών τρόπων δόνησης στο ίδιο επίπεδο θεωρίας, και σε κάθε περίπτωση είχαμε απουσία

φανταστικών συχνοτήτων ($N\text{Imag} = 0$). Όλοι οι υπολογισμοί έγιναν για την αέρια φάση με χρήση του υπολογιστικού πακέτου Gaussian09.⁴ Οι τανυστές μαγνητικής προστασίας υπολογίστηκαν με τη μέθοδο GIAO (gauge-including atomic orbitals,) όπως αυτή έχει ενσωματωθεί στο υπολογιστικό πακέτο Gaussian09 χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο όπως και στους υπολογισμούς βελτιστοποίησης της γεωμετρίας και συχνοτήτων των ενώσεων των λανθανιδίων που μελετήθηκαν. Οι τιμές NICS εξήχθησαν από τους υπολογισμούς αυτούς σύμφωνα με τη μέθοδο του Schleyer.³³ Τα στοιχεία τανυστή μαγνητικής προστασίας υπολογίστηκαν για μια σειρά σημείων “φαντασμάτων”, Bq (Banquo) τα οποία τοποθετήθηκαν πάνω ακριβώς από το κέντρο του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου που σχηματίζουν τα τρία άτομα των λανθανιδίων σε κάθε ένωση που μελετήθηκε. Δηλαδή, τα σημεία Bq βρίσκονται πάνω σε ευθύγραμμο τμήμα που ταυτίζεται με τον άξονα των z και είναι κάθετο στο μεταλλικό δακτύλιο. Από αυτούς τους υπολογισμούς κατασκευάστηκαν οι καμπύλες σάρωσης $NICS_{zz}$. Αρνητικές τιμές NICS σημαίνουν διατροπικότητα, δηλαδή αρωματικότητα, ενώ θετικές τιμές NICS σημαίνουν παρατροπικότητα, δηλαδή ανιαρωματικότητα.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 1 Chem Office Ultra v 12.0, CambridgeSoft (2009).
- 2 Mills, N. "ChemDraw Ultra 10.0". *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 41.
- 3 Gaussian 03, Revision E.01, Frisch, M. J.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millan, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- 4 Gaussian 09, Revision A.02, Frisch, M. J.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Zakrzewski, V. G.; Montgomery, J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millan, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009
- 5 Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- 6 Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.

- 7 Reed, A. E.; Curtiss, L. A.; Weinhold, F. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- 8 Weinhold, F. In *The Encyclopedia of Computational Chemistry*; Schleyer, P. v. R., Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, **1998**; pp 1792–1811.
- 9 Ditchfield, R. *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 789.
- 10 Gauss, J. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3629.
- 11 Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J. J. *Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317.
- 12 Daprigh, S.; Frenking, G. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352.
- 13 Frenking, G.; Frohlich, N. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 717.
- 14 Gorelsky, S. I.; Ghosh, S.; Solomon, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 278.
- 15 Gorelsky, S. I. AOMIX; Department of Chemistry, York University: Toronto, ON, 2011. <http://www.sg-chem.net>.
- 16 Gorelsky, S. I.; Lever, A. B. P. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 187.
- 17 Morokuma, K. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236.
- 18 Morokuma, K. *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 294.
- 19 Ziegler, T.; Rauk, A. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1.
- 20 ADF2010.01 SCM, Theoretical Chemistry; Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands.
- 21 Chang, C.; Pelissier, M.; Durand, Ph. *Phys. Scr.* **1986**, *34*, 394.
- 22 Heully, J.-L.; Lindgren, I.; Lindroth, E.; Lundquist, S.; Martensson-Pendrill, A.-M. *J. Phys. B* **1986**, *19*, 2799.
- 23 Van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597.
- 24 Van Lenthe, E.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6505.
- 25 Van Lenthe, E.; Van Leeuwen, R.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G. *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *57*, 281.
- 26 Grimme, S. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787.
- 27 Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Roos, P. *Chem. Phys.* **1973**, *2*, 41.
- 28 Lu, T.; Chen, F. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580.
- 29 Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 664.
- 30 Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, *77*, 3865.
- 31 Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, *78*, 1396.
- 32 Pantazis, D. A.; Neese, F., *J. Chem. Theory & Comput.*, **2009**, *5*, 2229.

- 33 Schleyer, P. v. R.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; Hommes, N. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 6317.

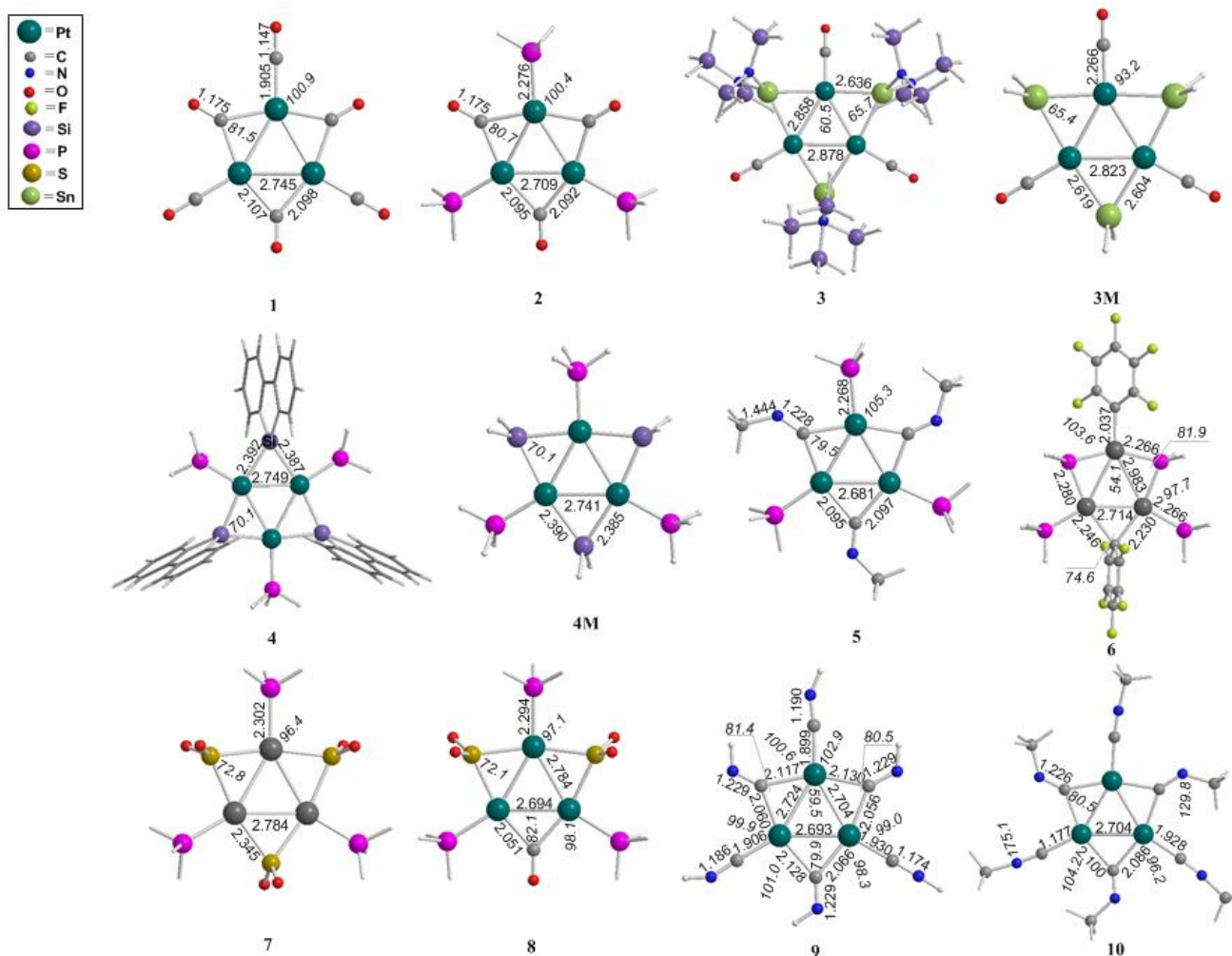
3

**ΠΑΡΑΘΕΣΗ & ΑΝΑΛΥΣΗ
ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ**

3.1. ΔΕΣΜΙΚΕΣ, ΦΩΤΟΦΥΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΑΓΝΗΤΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΡΙΓΩΝΙΚΩΝ CLUSTERS ΤΟΥ Pt(0) ΚΑΙ ΤΩΝ «ΗΜΙ-ΣΑΝΤΟΥΙΤΣ» ΑΥΤΩΝ ΜΕ Ti(I)

3.1.1. Γεωμετρική δομή των τριγωνικών clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$.

Οι γεωμετρικές δομές μαζί με επιλεγμένες γεωμετρικές παραμέτρους των τριγωνικών clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$ του Pt(0) βελτιστοποιημένες στην αέρια φάση στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E) δίνονται στο Σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1 Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές δομές και επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι των clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$ που υπολογίστηκαν στην αέρια φάση στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E) (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες δεσμών σε μοίρες).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.1, τα μήκη των δεσμών Pt-Pt των ενώσεων **1 - 10**, κυμαίνονται από 2.693 έως 2.983 Å. Είναι επομένως προφανές ότι στα τριγωνικά clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$ οι διαμεταλλικές αλληλεπιδράσεις οδηγούν στο σχηματισμό δεσμών μετάλλου - μετάλλου, αφού οι

υπολογιζόμενες αποστάσεις Pt-Pt είναι σαφώς μικρότερες από το άθροισμα των ακτίνων van der Waals δύο ατόμων Pt που είναι ίσο με 3.5 Å.¹⁻³ Γενικά, τα clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$, στη θεμελιώδη τους κατάσταση, εμφανίζουν επίπεδη γεωμετρία όπου τα άτομα των μετάλλων καθώς και τα άτομα δότες των τερματικών και των γεφυρωτικών ligands βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο. Τα άτομα Pt των ενώσεων **1**, **2**, **3M**, **4**, **4M**, **5**, **7** και **10** σχηματίζουν ισόπλευρο τρίγωνο, ενώ στις ενώσεις **3**, **6** και **8** σχηματίζουν ισοσκελές τρίγωνο. Τέλος, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στην ένωση **9** τα άτομα του Pt σχηματίζουν ένα σκαλινό τρίγωνο με άνισες μεταξύ τους αποστάσεις Pt-Pt. Τα γεωμετρικά δεδομένα που υπολογίστηκαν στην αέρια φάση με υπολογιστικές μεθόδους DFT στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E) βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία με τα αντίστοιχα δεδομένα που προέκυψαν με τεχνικές ανάλυσης ακτίνων-X (X-ray analysis).⁴⁻¹⁴ Στη συνέχεια θα γίνει σύγκριση μιας επιλεγμένης γεωμετρικής παραμέτρου (μήκος δεσμού Pt-Pt) των τριπυρηνικών clusters του λευκόχρυσου, των οποίων η δομή έχει προσδιορισθεί με ακτίνες-X, με αυτήν που προβλέπουν οι υπολογισμοί στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E) για παρόμοιες ενώσεις που μελετούνται στην παρούσα διατριβή.

Η ανάλυση της κρυσταλλικής δομής του καλούμενου ‘Chini’ cluster⁴, το οποίο όπως αναφέρθηκε και στο γενικό μέρος αποτελείται από μια στήλη πακτωμένων ανιονικών κυκλικών clusters του τύπου $[Pt_3(\mu_2-CO)_3(CO)_3]^-$, έδειξε ότι οι δεσμοί Pt-Pt είναι ίσοι με 2.66 Å, ενώ οι υπολογισμοί έδειξαν ότι τα αντίστοιχα μήκη δεσμών στην ένωση **1** είναι ίσα με 2.75 Å. Επομένως, λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι οι δομές στα clusters ‘Chini’ προσδιορίστηκαν στη στερεή κατάσταση, ενώ των clusters που μελετούνται στην παρούσα διατριβή υπολογίστηκαν στην αέρια φάση, η συμφωνία των πειραματικών και θεωρητικών γεωμετρικών δεδομένων, κρίνεται ικανοποιητική. Θα πρέπει να σημειωθεί ακόμη ότι τα clusters ‘Chini’ είναι ανιονικά, ενώ τα μελετώμενα clusters είναι ουδέτερα από άποψη φορτίου.

Σε ότι αφορά στα τριπυρηνικά κυκλικά clusters του Pt(0) που φέρουν τερματικά ligands CO και γεφυρωτικά ligands φωσφινών, αποτελώντας τη μεγαλύτερη τάξη τριγωνικών Pt_3 clusters, η ανάλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης τρις[(μ_2 -καρβονυλο)-τριφαινυλοφωσφινολευκόχρυσος] έδειξε ότι τα μήκη δεσμών Pt-Pt είναι ίσα με 2.67 Å.⁵ Η τιμή αυτή διαφέρει κατά μόλις 0.04 Å από την τιμή που υπολογίστηκε για τα μήκη δεσμών Pt-Pt της ένωσης **2** που βρέθηκαν ίσα με 2.71 Å.

Για τις ενώσεις **3** και **3M**, η τελευταία φέρει H στη θέση των ομάδων $(H_3Si)_4N^-$ και θεωρείται ως μοντέλο της **3**, οι υπολογισμοί έδειξαν ότι τα μήκη δεσμών Pt-Pt κυμαίνονται από 2.82 έως 2.88 Å. Η ανάλυση της κρυσταλλικής δομής του τριακαρβονυλο τριγωνικού cluster του

λευκοχρόσου με γεφυρωτικά ligands δις(δις(τριμεθυλοσιλυλο)αμινο)-κασσίτερος) (παρόμοια με την **3** με τη διαφορά ότι φέρει $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{N}$ - ομάδες) έδειξε ότι τα μήκη δεσμών Pt-Pt κυμαίνονται από 2.75 έως 2.78 Å.⁶ Και σε αυτήν την περίπτωση υπάρχει πολύ καλή συμφωνία δεδομένου ότι οι θεωρητικές τιμές διαφέρουν από 0.07 έως 0.1 Å σε σχέση με τις πειραματικές.

Η ανάλυση ακτίνων-X της κρυσταλλικής δομής μιας ένωσης η οποία είναι παρόμοια με την **4** (η μόνη διαφορά έγκειται στο ότι φέρει τριφαινυλοφωσφίνες στη θέση των φωσφινών της **4**) έδειξε ότι τα μήκη δεσμών Pt-Pt είναι ίσα με 2.71 Å.⁷ Η τιμή αυτή είναι σε εξαιρετική συμφωνία με εκείνη που υπολογίσθηκε για την **4** (2.74 Å) και σε ακόμη καλύτερη συμφωνία για την ένωση μοντέλο **4M** (2.73 Å) που φέρει γεφυρωτικά ligands SiH_2 στη θέση των ογκωδών σιλυλο- ligands που φέρει τόσο η **4** όσο και η ένωση της οποίας μελετήθηκε η κρυσταλλική δομή.

Η σύνθεση και η μελέτη της κρυσταλλικής δομής μιας ένωσης ανάλογης με την **5** έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία από τους Mingos και Haggitt.⁸ Τα μήκη των δεσμών Pt-Pt της ένωσης αυτής βρέθηκαν ίσα με 2.68 Å δίνοντας έτσι απόλυτη ταύτιση με τα μήκη των δεσμών Pt-Pt που υπολογίσθηκαν για την **5** (Σχήμα 3.1).

Μια ένωση παρόμοια με την **6** έχει επίσης αναφερθεί στη βιβλιογραφία από τον Fornies και τους συνεργάτες του.⁹ Η ένωση αυτή φέρει τριφαινυλο-φωσφίνες και τριφαινυλο-φωσφίδο ως τερματικά και γεφυρωτικά ligands αντίστοιχα αντί των φωσφινών και φωσφίδο ligands που φέρει η **6**. Τα μήκη δεσμών Pt-Pt βρέθηκαν ίσα προς 2.79 και 2.82 Å και βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία με τα μήκη δεσμών Pt-Pt που υπολογίσθηκαν για την **6** (2.71 και 2.98 Å).

Ακόμη, η ανάλυση της κρυσταλλικής δομής της ένωσης τρις- $[(\mu_2\text{-SO}_2)\text{-τριφαινυλοφωσφινολευκόχρυσος(0)}]$ έδειξε ότι τα μήκη δεσμών Pt-Pt είναι κατά μέσο όρο ίσα με 2.70 Å.^{10,11} Για την ένωση **7**, που είναι ανάλογη με την προηγούμενη ένωση, με τη διαφορά ότι φέρει H στη θέση των φαινυλίων, υπολογίζεται ότι οι δεσμοί Pt-Pt είναι ίσοι με 2.78 Å. Η διαφορά των 0.08 Å μεταξύ των πειραματικών και των θεωρητικών τιμών που παρατηρούμε οφείλεται στο ότι οι πρώτες αναφέρονται στη στερεή κατάσταση, ενώ οι δεύτερες στην αέρια φάση καθώς και στο γεγονός ότι οι δύο ενώσεις δεν είναι ακριβώς πανομοιότυπες.

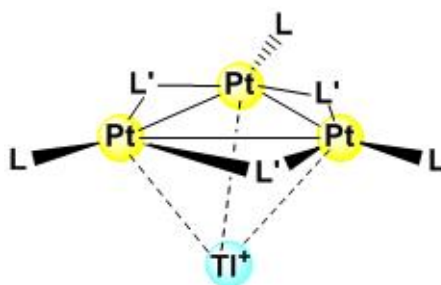
Ανάλογη συμφωνία μεταξύ πειραματικών και θεωρητικών γεωμετρικών δεδομένων υπάρχει και για την ένωση **8** και την αντίστοιχή της $(\mu_2\text{-καρβονυλο})\text{-δις}(\mu_2\text{-SO}_2\text{-S,S})\text{-τρις(τρικυκλοεξυλοφωσφινολευκόχρυσος)}$ που φέρει τρικυκλοεξυλοφωσφίνη, PCy_3 , αντί φωσφίνης, PH_3 . Η κρυσταλλική δομή της συγκεκριμένης ένωσης^{12,13} έδειξε ότι τα μήκη δεσμών Pt-Pt του ισοσκελούς τριγώνου που σχηματίζεται από τα μεταλλικά κέντρα του λευκοχρόσου είναι ίσα με 2.68 και 2.71 Å, ενώ εκείνα που υπολογίζονται για την ένωση **8** είναι 2.69 και 2.78 Å

αντίστοιχα. Είναι επομένως φανερό, και σε αυτήν την περίπτωση, η πολύ καλή συμφωνία των θεωρητικών και των πειραματικών τιμών των γεωμετρικών αυτών παραμέτρων.

Ένα άλλο παράδειγμα, αποτελεί η κρυσταλλική δομή της ένωσης τρις-μ-(τερτ-βουτυλοισοκυανο)-τρις(τερτ-βουτυλοισοκυανο)-τριγωνικού-τριπυρηνικού cluster του Pt(0) βρέθηκε ότι οι δεσμοί Pt-Pt είναι ίσοι με 2.63 Å.¹⁴ Η συγκεκριμένη ένωση είναι παρόμοια με τη **10** με τη διαφορά ότι αντί για μεθυλο φέρει βουτυλο υποκαταστάτες. Από το Σχήμα 4.1 φαίνεται ότι οι δεσμοί Pt-Pt στην ένωση **10** υπολογισθήκαν ότι είναι ίσοι με 2.70 Å στην αέρια φάση. Δηλαδή τα υπολογιζόμενα μήκη δεσμών Pt-Pt διαφέρουν κατά μόλις 0.07 Å σε σχέση με εκείνα που βρέθηκαν από την ανάλυση με ακτίνες-X. Η διαφορά αυτή μπορεί να δικαιολογηθεί δεδομένου ότι αφενός μεν πρόκειται για ελαφρώς διαφορετικές ενώσεις αφετέρου δε στο γεγονός ότι τα υπολογιζόμενα μήκη δεσμών Pt-Pt υπολογίστηκαν για την αέρια φάση ενώ τα πειραματικώς ευρεθέντα αφορούν τη στερεή κατάσταση.

3.1.2 Γεωμετρική δομή των clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Ti})]^+$ τύπου “ημι-σαντουιτς”

Γενικά τα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Ti})]^+$ τύπου “ημι-σαντουιτς” έχουν τη στερεοχημική δομή που φαίνεται στο Σχήμα 3.2.



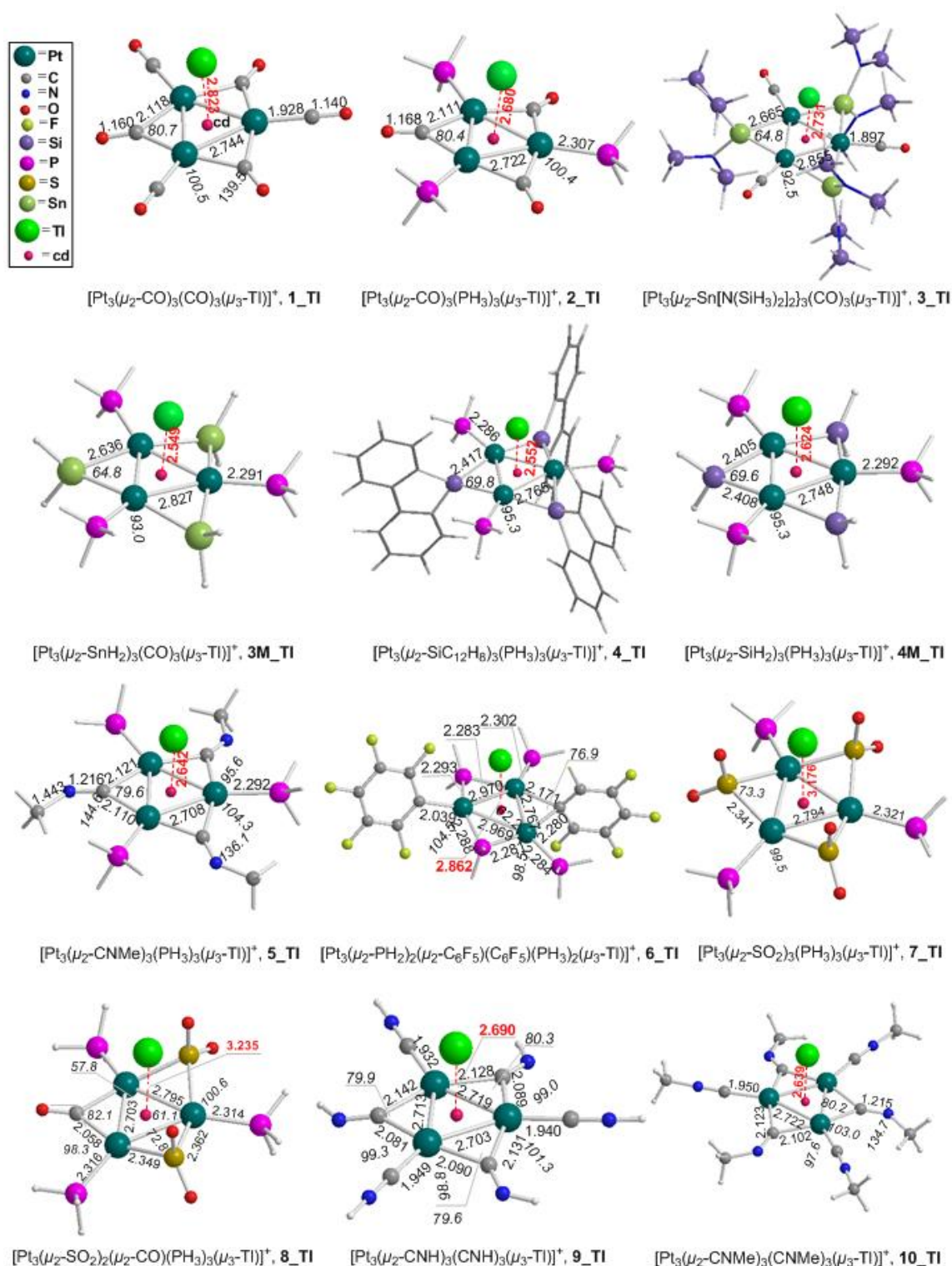
Σχήμα 3.2 Στερεοχημική δομή των clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Ti})]^+$ τύπου “ημι-σαντουιτς”.

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.2, το κατιόν Ti^+ αλληλεπιδρά με τον τριγωνικό μεταλλικό δακτύλιο των επιπέδων τριγωνικών clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ κατά τρόπο μ_3 σχηματίζοντας τα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Ti})]^+$ τύπου “ημι-σαντουιτς”. Τα τελευταία είναι γνωστά στη βιβλιογραφία και με τον όρο cluster “ανοιχτού μετώπου” (“open face”).

Οι γεωμετρικές δομές με επιλεγμένες γεωμετρικές παραμέτρους των clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Ti})]^+$ τύπου “ημι-σαντουιτς”, που βελτιστοποιήθηκαν στην αέρια φάση στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E) USRLC(Ti) δίνονται στο Σχήμα 3.3.

Ο σχηματισμός των clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Ti})]^+$, τύπου “ημι-σαντουιτς”, μεταξύ ενός κατιόντος Ti^+ και των τριμεταλλικών clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή των γεωμετρικών παραμέτρων των τελευταίων. Έτσι, τα μήκη δεσμών Pt-Pt βρέθηκε ότι είναι

μεγαλύτερα κατά 0.001 έως 0.053 Å σε σχέση με εκείνα που υπολογίζονται για τα “ελεύθερα” $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ clusters. Δηλαδή, ο σχηματισμός των clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$, τύπου “ημι-σαντουιτς”, έχει ως αποτέλεσμα την επιμήκυνση των δεσμών Pt-Pt. Εξαιρέση αποτελεί μόνο η ένωση **1**, όπου η προσθήκη του κατιόντος Tl^+ δεν προκαλεί καμία ουσιαστική μεταβολή των μήκων δεσμού Pt-Pt. Οι δεσμοί Pt-Pt εξακολουθούν να υφίστανται (αποστάσεις Pt-Pt μικρότερες από το άθροισμα των ακτίνων van der Waals δύο ατόμων Pt) και στα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$, τύπου “ημι-σαντουιτς”. Ακόμη, επιμήκυνση παρατηρείται και στα μήκη των δεσμών συναρμογής Pt-L' που σχηματίζονται μεταξύ των μεταλλικών κέντρων του Pt και των ατόμων-δοτών των τερματικών ligands, L. Η επιμήκυνση των δεσμών Pt-L κυμαίνεται από 0.002 έως 0.043 Å σε σχέση με τα “ελεύθερα” $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ clusters. Επίσης βρέθηκε ακόμη ότι και τα μήκη των δεσμών συναρμογής Pt-L' που σχηματίζουν τα γεφυρωτικά ligands, L' με τα μεταλλικά κέντρα του Pt αυξάνονται από 0.001 έως 0.076 Å σε σχέση με εκείνα που υπολογίζονται για τα “ελεύθερα” $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ clusters (εξαιρέση αποτελεί η ένωση **7-Tl** όπου τα μήκη των δεσμών Pt-L' εμφανίζουν μια ανεπαίσθητη συρρίκνωση, σε σχέση με την **7**, που είναι ίση με 0.004 Å). Ας σημειωθεί, όμως, ότι ο σχηματισμός ισοσκελών τριγώνων μεταξύ των ατόμων-δοτών των γεφυρωτικών ligands και δύο μεταλλικών κέντρων Pt διατηρείται και στα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$, τύπου “ημι-σαντουιτς”. Παρόλα αυτά η γωνία δεσμών $\angle\text{Pt-L-Pt}$ παρατηρείται ότι γίνεται πιο αμβλεία, έως και 0.23° , σε σχέση με τα αντίστοιχα “ελεύθερα” $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ clusters, ενώ το ίδιο παρατηρείται και για τις γωνίες δεσμών $\angle\text{L-Pt-L}$ και $\angle\text{L'-Pt-L}$ για τις οποίες η μεταβολή φτάνει έως και τις 14 και 10° , αντίστοιχα.



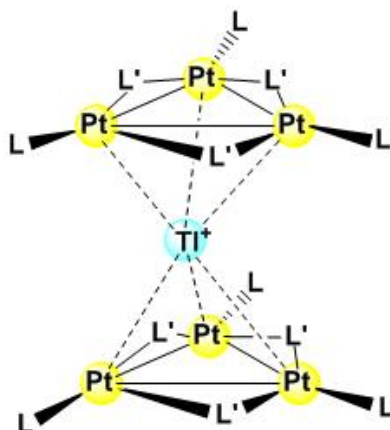
Σχήμα 3.3 Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές δομές και επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι των clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$, τύπου “ημι-σαντουιτς”, υπολογισμένων στην αέρια φάση στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E) USRLC(Tl) (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες δεσμών σε μοίρες).

Οι υπολογιζόμενες γεωμετρικές παράμετροι για τα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$, τύπου “ημι-σαντουιτς”, βρίσκονται σε ικανοποιητική συμφωνία με εκείνες που προσδιορίστηκαν πειραματικά με τη βοήθεια ακτίνων-X. Για παράδειγμα, το μέσο μήκος των δεσμών Pt-Pt στην ένωση $[(\mu_3\text{-Tl})\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{PCy}_3)_3]^+$ βρέθηκε, με τη βοήθεια ακτίνων-X, ότι είναι ίσο 2.667 Å.¹⁵ Η πειραματικώς ευρεθείσα τιμή βρίσκεται σε καλή συμφωνία με την τιμή 2.722 Å που υπολογίσθηκε θεωρητικά για την ένωση **2_Tl** (Σχήμα 3.3) η οποία φέρει φωσφίνες, PH_3 στη θέση των ligands PCy_3 . Τα μήκη των δεσμών Pt-Pt που υπολογίζονται για την ένωση **2_Tl** είναι σε ακόμη καλύτερη συμφωνία με το μέσο μήκος δεσμού Pt-Pt που βρέθηκε για την ένωση $[(\mu_3\text{-Tl})\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{PPh}_3)_3]^+$ με τη βοήθεια ακτίνων-X ότι είναι ίσο με 2.675 Å.¹⁶

Η απόσταση του κατιόντος Tl(I) από το κέντρο του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου του τριπυρηνικού cluster, $\text{Tl(I)}\cdots cd$ (όπου cd είναι ένα σημείο στο κέντρο του τριγωνικού δακτυλίου) υπολογίσθηκε ότι κυμαίνεται μεταξύ 2.549 και 3.235 Å. και είναι ενδεικτικό της ανάπτυξης διαμοριακών αλληλεπιδράσεων. Η απόσταση $\text{Tl(I)}\cdots cd$ βρέθηκε ότι αυξάνεται σύμφωνα με τη σειρά $3\text{M_Tl} < 4\text{_Tl} < 4\text{M_Tl} < 10\text{_Tl} < 5\text{_Tl} < 2\text{_Tl} < 9\text{_Tl} < 1\text{_Tl} < 6\text{_Tl} < 7\text{_Tl} < 8\text{_Tl}$. Σε όλες τις ενώσεις το κατιόν του Tl(I) βρίσκεται ακριβώς πάνω από το κέντρο του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου ή με άλλα λόγια το ευθύγραμμο τμήμα $\text{Tl(I)}\cdots cd$ σχηματίζει γωνία 90° με το επίπεδο του δακτυλίου. Εξαιρεση αποτελεί η ένωση **6_Tl** στην οποία το ευθύγραμμο τμήμα $\text{Tl(I)}\cdots cd$ σχηματίζει γωνία 75.4° με το επίπεδο του δακτυλίου.

3.1.3 Γεωμετρική δομή των ανόργανων θαλλιοκενίων $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_2(\mu_6\text{-Tl})]^+\}$

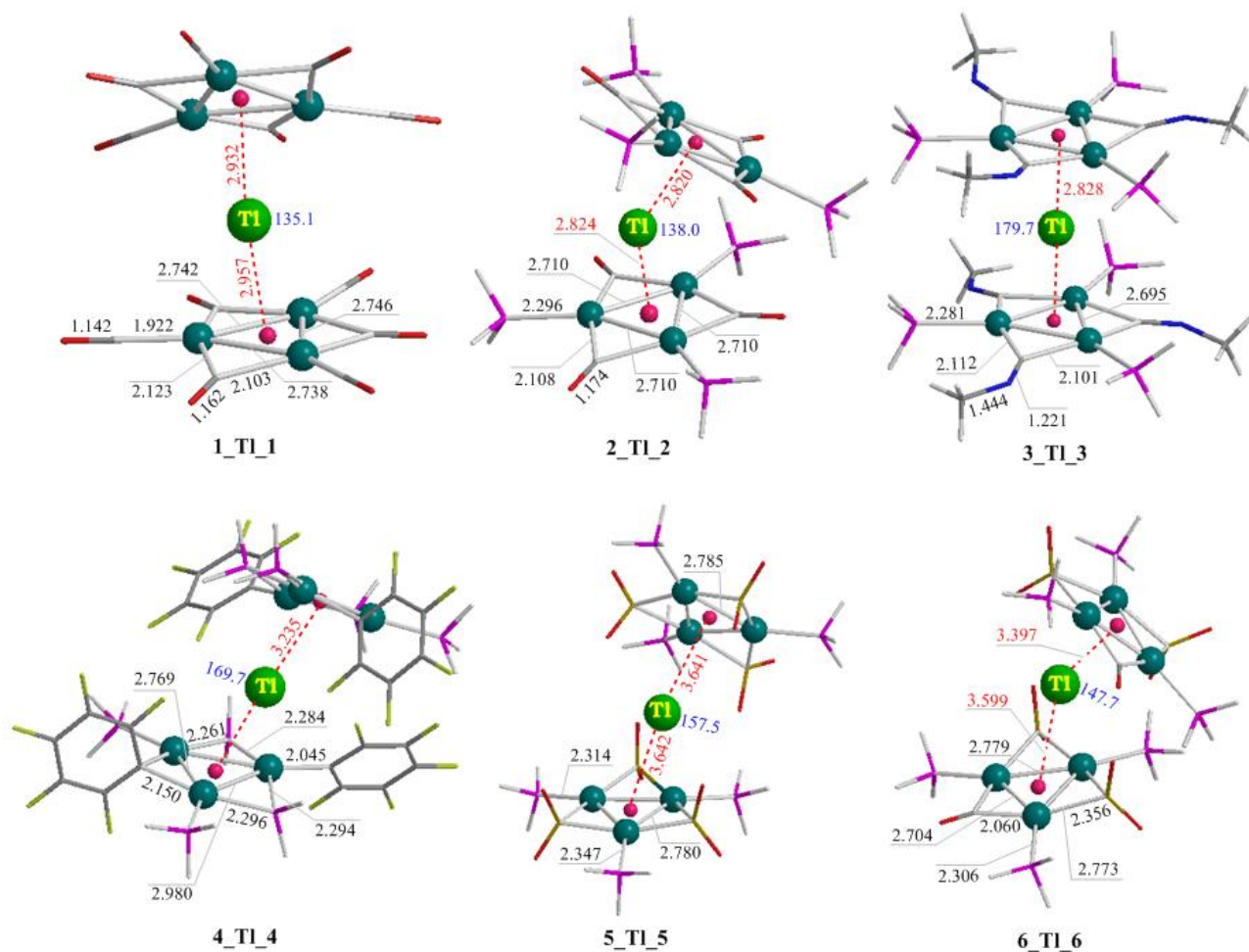
Γενικά, η στερεοχημική δομή των ανόργανων θαλλιοκενίων $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_2(\mu_6\text{-Tl})]^+\}$ που σχηματίζουν τα clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ με το κατιόν Tl^+ φαίνεται στο Σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.4 Στερεοχημική δομή των ανόργανων θαλλιοκενίων $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_2(\mu_6\text{-Tl})]^+\}$.

Όπως φαίνεται από το σχήμα, το κατιόν Tl^+ αλληλεπιδρά με τον τριγωνικό μεταλλικό δακτύλιο δύο clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3$ κατά τρόπο μ_6 σχηματίζοντας 2:1 adducts. Τα τελευταία είναι γνωστά στη βιβλιογραφία και με τον όρο cluster “πλήρους μετώπου” (“full face”) ή ακόμη και ως cluster “πλήρους sandwich” (“full sandwich”). Στην πραγματικότητα πρόκειται για ανόργανα θαλλιοκενία, ονομασία που χρησιμοποιείται στην παρούσα διατριβή.

Οι γεωμετρικές δομές καθώς επίσης και επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι των ανόργανων θαλλιοκενίων $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ που υπολογίστηκαν στην αέρια φάση στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E)USRLC(Tl) δίνονται στο Σχήμα 3.5.



Σχήμα 3.5 Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές δομές και επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι των ανόργανων θαλλιοκενίων $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ που υπολογίστηκαν στην αέρια φάση στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E)USRLC(Tl) (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες δεσμών σε μοίρες).

Από το Σχήμα 3.5 φαίνεται ότι τα μήκη των δεσμών Pt-Pt κυμαίνονται μεταξύ 2.695 και 2.980 Å, γεγονός που δείχνει ότι στα clusters αυτά οι δεσμοί Pt-Pt εξακολουθούν να υφίστανται

(αποστάσεις Pt-Pt μικρότερες από το άθροισμα των ακτίνων van der Waals δύο ατόμων Pt). Ωστόσο, ο σχηματισμός των ανόργανων θαλλιοκενίων από την αλληλεπίδραση ενός κατιόντος Tl^+ και δύο τριμεταλλικών clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3$ προκαλεί μια μικρή σχετικά μεταβολή των γεωμετρικών παραμέτρων τόσο σε σχέση με τα “ελεύθερα” clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3$ όσο και με τα clusters $[Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3(\mu_3-Tl)]^+$, τύπου “ημι-σαντουιτς”. Έτσι, στις ενώσεις **2_Tl_2**, **4_Tl_4**, **5_Tl_5**, τα μήκη δεσμών Pt-Pt είναι μεγαλύτερα σε σχέση με τα μήκη δεσμών Pt-Pt των αντίστοιχων “ελεύθερων” clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3$ έως και 0.015 Å (ένωση **5_Tl_5**), ενώ στην ένωση **3_Tl_3** όλα τα μήκη των δεσμών Pt-Pt είναι συρρικνωμένα κατά 0.008 Å. Σε όλα τα υπόλοιπα ανόργανα θαλλιοκένια ορισμένα από τα μήκη των δεσμών Pt-Pt επιμηκύνονται, ενώ άλλα συρρικνώνονται και η μεταβολή αυτή κυμαίνεται από 0 έως 0.055 Å.

Σε ότι αφορά στα μήκη των δεσμών συναρμογής, M-L των τετραμετρικών ligands L (βλ. Σχήμα 3.5) παρατηρείται μια αύξηση των μηκών τους σε σχέση με εκείνα των αντίστοιχων “ελεύθερων” clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3$. Η επιμήκυνση αυτή των δεσμών M-L βρέθηκε ότι κυμαίνεται από 0.005 έως 0.039 Å. Από την άλλη μεριά, τα μήκη δεσμών M-L' στα ανόργανα θαλλιοκένια εμφανίζονται ως επί το πλείστον επιμηκυσμένα (εκτός από λίγες εξαιρέσεις όπου έχουμε συρρίκνωση) σε σύγκριση με τα ίδια μήκη δεσμών των αντίστοιχων “ελεύθερων” clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3$. Γενικά, η μεταβολή του μήκους των δεσμών M-L' είναι σχετικά μικρή, κυμαινόμενη από 0.001 έως και 0.073 Å.

Τα τρία μεταλλικά κέντρα Pt του μεταλλικού δακτυλίου σε κάθε ένα εκ των δύο clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3$ υιοθετούν στα ανόργανα θαλλιοκένια **2_Tl_2**, **3_Tl_3** και **5_Tl_5** διάταξη ισόπλευρου τριγώνου, ενώ στα ανόργανα θαλλιοκένια **1_Tl_1**, **4_Tl_4** και **6_Tl_6** υιοθετούν τη διάταξη ισοσκελούς τριγώνου. Παράλληλα, ο σχηματισμός ισοσκελών τριγώνων μεταξύ των ατόμων-δοτών των γεφυρωτικών ligands και δύο μεταλλικών κέντρων Pt διατηρείται και στα ανόργανα θαλλιοκένια όπως συμβαίνει και στα “ελεύθερα” clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3$ καθώς επίσης και στα clusters $[Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3(\mu_3-Tl)]^+$, τύπου “ημι-σαντουιτς”.

Η απόσταση $Tl(I) \cdots cd$ στα ανόργανα θαλλιοκένια κυμαίνεται από 2.820 έως 3.397 Å γεγονός ενδεικτικό των ασθενών αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ του “ενθυλακωμένου” Tl^+ και των τριγωνικών μεταλλικών δακτυλίων των clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3$. Η απόσταση $Tl(I) \cdots cd$ στα ανόργανα θαλλιοκένια αυξάνεται κατά τη σειρά **2_Tl_2** < **5_Tl_5** < **1_Tl_1** < **6_Tl_6** < **8_Tl_8** < **7_Tl_7**. Σε σύγκριση με τα clusters $[Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3(\mu_3-Tl)]^+$, τύπου “ημι-σαντουιτς”, η απόσταση $Tl(I) \cdots cd$ εμφανίζεται επιμηκυσμένη. Η αύξηση αυτή της απόστασης $Tl(I) \cdots cd$ στα clusters “κλειστού μετώπου” σε σχέση με εκείνης των αντίστοιχων cluster “ανοιχτού μετώπου” κυμαίνεται από 0.109 έως και 0.465 Å και η επιμήκυνση αυτή ακολουθεί τη σειρά

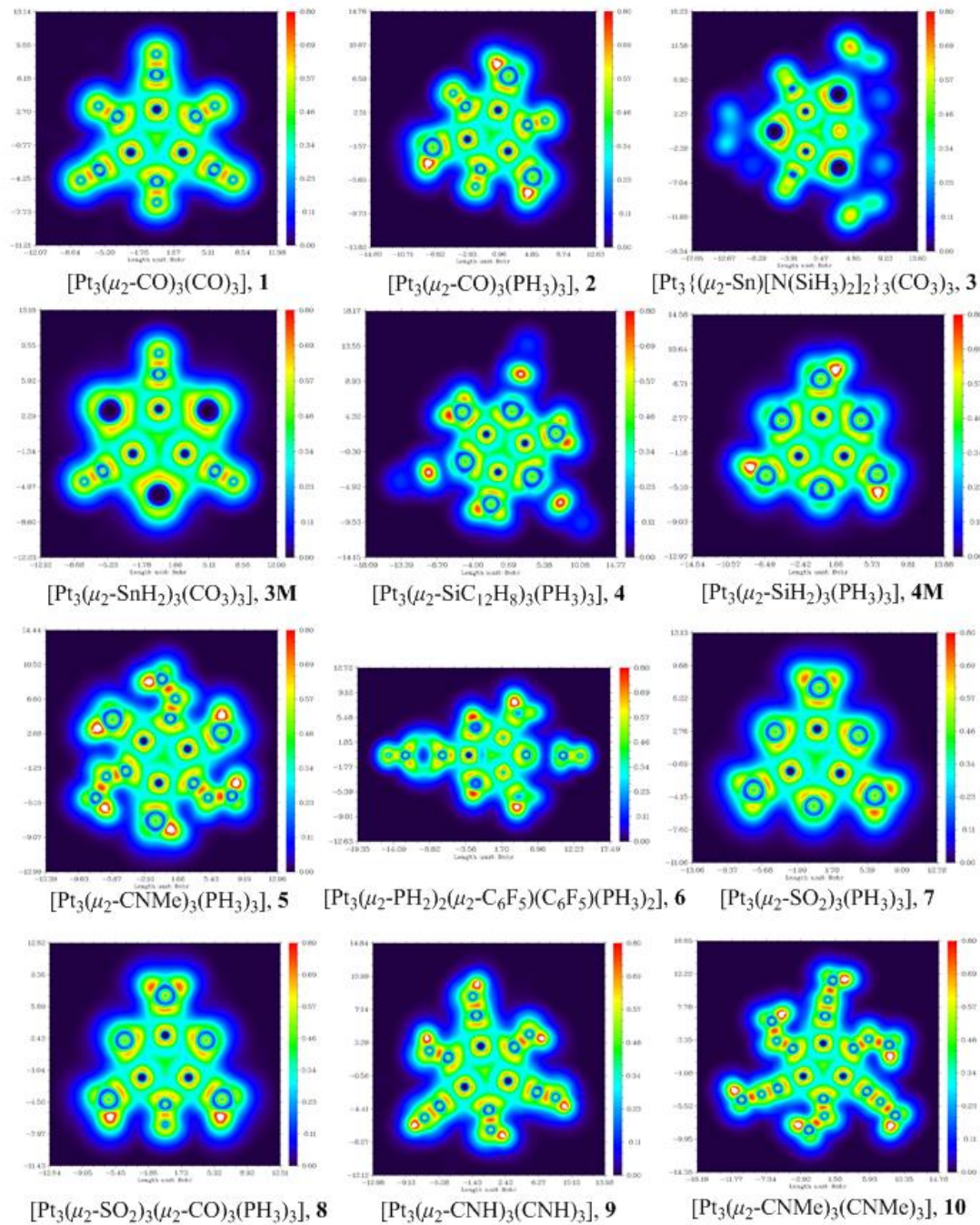
$1_Tl_1 < 2_Tl_2 < 6_Tl_6 < 3_Tl_3 < 4_Tl_4 < 5_Tl_5$. Το γεγονός αυτό είναι ενδεικτικό της εξασθένησης των ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων στα cluster “κλειστού μετώπου” σε σχέση με τα αντίστοιχα cluster “ανοιχτού μετώπου” δεδομένου ότι στα πρώτα τα μοριακά τροχιακά (MO) των δύο clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$ συναγωνίζονται για το σχηματισμό δεσμών με το ίδιο ατομικό τροχιακό (AO) του $Tl(I)$, ενώ στα δεύτερα τα MO μόνον ενός cluster $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$ αλληλεπιδρούν προς σχηματισμό δεσμών με AO του $Tl(I)$. Τέλος, η γωνία που σχηματίζουν τα δύο ευθύγραμμα τμήματα μεταξύ του $Tl(I)$ και των κεντροειδών σημείων, cd , $Tl(I) \cdots cd$ των δύο τριγωνικών μεταλλικών δακτυλίων των clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$, κυμαίνεται μεταξύ $135.1 - 169.7^\circ$. Δηλαδή, τα clusters “κλειστού μετώπου” υιοθετούν μια κεκαμένη (bent) δομή, όπου τα επίπεδα των τριγωνικών μεταλλικών δακτυλίων αποκλίνουν σημαντικά από την παραλληλότητα. Εξαιρεση αποτελεί το cluster “κλειστού μετώπου” 3_Tl_3 , στο οποίο η γωνία $< cd \cdots Tl(I) \cdots cd$ είναι σχεδόν 180° με αποτέλεσμα οι δύο τριγωνικοί μεταλλικοί δακτύλιοι να είναι παράλληλοι μεταξύ τους. Ας σημειωθεί ότι οι τριγωνικοί μεταλλικοί δακτύλιοι υιοθετούν τη διαβαθμισμένη διαμόρφωση (staggered conformation), ενώ τόσο τα τερματικά όσο και γεφυρωτικά ligands βρίσκονται στο επίπεδο των δακτυλίων αυτών.

3.2. ΣΥΝΑΡΤΗΣΕΙΣ LOL (LOCALIZED ORBITAL LOCATOR), RDG (REDUCED DENSITY GRADIENT) ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΑΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΡΙΓΩΝΙΚΩΝ CLUSTERS ΤΟΥ $Pt(0)$ ΚΑΙ ΤΩΝ CLUSTERS “ΑΝΟΙΧΤΟΥ ΜΕΤΩΠΟΥ” ΚΑΙ “ΚΛΕΙΣΤΟΥ ΜΕΤΩΠΟΥ” ΑΥΤΩΝ ΜΕ $Tl(I)$

3.2.1 Συνάρτηση LOL των τριγωνικών clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$.

Στο Σχήμα 3.6 δίνεται η δισδιάστατη απεικόνιση της συνάρτησης LOL (Localized Orbital Locator) πάνω στο επίπεδο του μεταλλικού δακτυλίου των “ελεύθερων” clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$ που υπολογίστηκε στην αέρια φάση στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E).

Η συνάρτηση LOL μας παρέχει μια οπτική εικόνα των δεσμικών ιδιοτήτων των μορίων. Με τη συνάρτηση LOL δίνεται η τοπολογία (basins) των ατομικών στοιβάδων, των δεσμών και των μονήρων ζευγών ηλεκτρονίων, έτσι ώστε να χαρτογραφείται πλήρως η ηλεκτρονική δομή των υπο μελέτη συστημάτων.



Σχήμα 3.6 Δισδιάστατη απεικόνιση της συνάρτησης LOL πάνω στο επίπεδο του μεταλλικού δακτυλίου των “ελεύθερων” τριγωνικών clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$.

Η LOL βασίζεται ουσιαστικά στην κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων. Στις περιοχές μεταξύ ατόμων τα οποία ενώνονται με δεσμούς οι τιμές που λαμβάνει η LOL είναι μικρότερες από 0.5 ($LOL > 0.5$). Δηλαδή, οι δεσμοί ζεύγους ηλεκτρονίων (δεσμοί δύο κεντρων/δύο ηλεκτρονίων, $2c/2e$) με βάση τη LOL περιγράφονται ως περιοχές όπου τα ηλεκτρόνια έχουν μικρή κινητική ενέργεια και ονομάζονται “βραδέα” (slowest electrons). Με άλλα λόγια, τα “βραδέα” ηλεκτρόνια

εντοπίζονται μεταξύ των πυρήνων των ατόμων που ενώνονται με ομοιοπολικό δεσμό. Ηλεκτρόνια που κινούνται ταχύτερα από τα “βραδέα”, χαρακτηρίζουν πολυκεντρικούς ή απεντοπισμένους δεσμούς και η τιμή της LOL σε αυτήν την περίπτωση είναι περίπου ίση με 0.5 ($LOL \approx 0.5$).

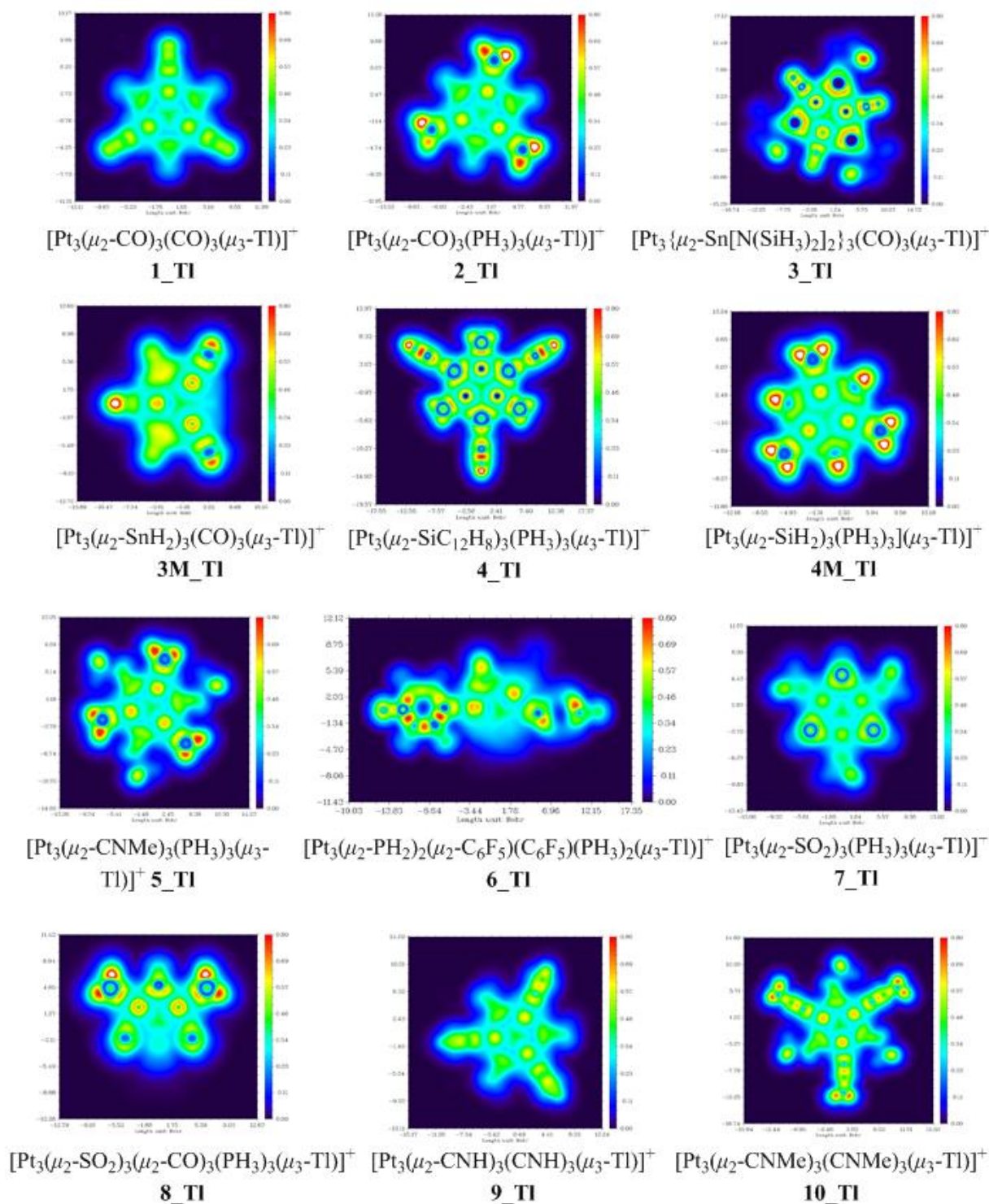
Στο Σχήμα 3.6, όπου δίνεται η διδιάστατη απεικόνιση της LOL πάνω στο επίπεδο των μεταλλικών δακτυλίων, οι περιοχές που εντοπίζονται τα “βραδέα” ηλεκτρόνια σημειώνονται με κίτρινο και κόκκινο χρώμα, ενώ οι περιοχές των ταχύτερων από αυτά ηλεκτρονίων σημειώνονται με πράσινο χρώμα. Τέλος, οι περιοχές του χώρου τις οποίες “αποφεύγουν” τα ηλεκτρόνια, όπως για παράδειγμα μακριά από τους πυρήνες των ατόμων ή οι περιοχές μεταξύ των ηλεκτρονικών στοιβάδων σημειώνονται με διάφορες αποχρώσεις του μπλε. Οι τιμές της LOL για τις περιοχές όπου δεν εντοπίζονται ηλεκτρόνια κυμαίνονται μεταξύ 0 και 0.5 ($0.0 < LOL < 0.5$).

Μια ματιά στο Σχήμα 3.6, μας δείχνει ότι τα τρία μεταλλικά κέντρα του λευκοχρόσου, τα οποία συγκροτούν τον τριγωνικό δακτύλιο των clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$, εμφανίζουν ένα είδος πολυκεντρικού δεσμού τριών κέντρων/δύο ηλεκτρονίων, 3c-2e. Πράγματι, μεταξύ των ατόμων μετάλλου εμφανίζονται κίτρινες και ελαφρώς μπλε περιοχές, ενώ σε όλες τις περιπτώσεις έχουμε μια πράσινη περιοχή στο κέντρο των μεταλλικών δακτυλίων. Επομένως, η LOL για αυτά τα συστήματα είναι ενδεικτική του σχηματισμού ασθενών και απεντοπισμένων διαμεταλλικών δεσμών Pt-Pt. Το γεγονός αυτό μπορεί να στηριχθεί περαιτέρω και από τις τιμές της τάξης δεσμού WBO για τους δεσμούς Pt-Pt που κυμαίνονται από 0.312 έως 0.423. Δηλαδή, ο διαμεταλλικός δεσμός αντιστοιχεί σχεδόν σε δεσμό ενός ηλεκτρονίου.

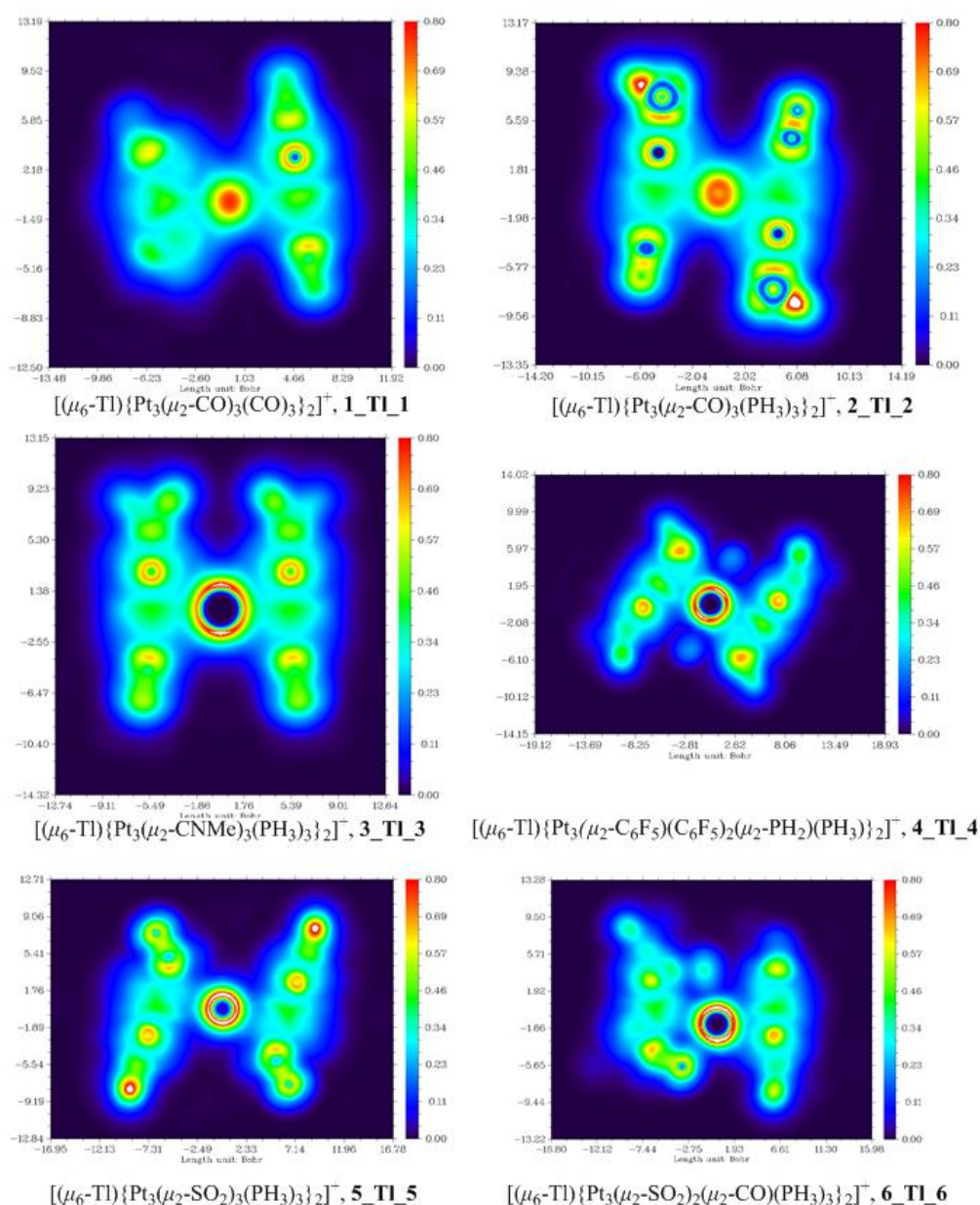
3.2.2 Συνάρτηση LOL των clusters $[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)]^+$ και $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)\}^+$.

Στα Σχήματα 3.7 και 3.8 δίνονται οι διδιάστατες απεικονίσεις της συνάρτησης LOL πάνω στο επίπεδο των μεταλλικών δακτυλίων των clusters $[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)]^+$ και $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)\}^+$ που υπολογίστηκαν στην αέρια φάση στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E).

Από το Σχήμα 4.7 προκύπτει ότι η προσθήκη του κατιόντος $Tl(I)$ και ο σχηματισμός των clusters $[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)]^+$ δεν προκαλεί σημαντικές αλλαγές στα ποιοτικά χαρακτηριστικά της διδιάστατης απεικόνισης της LOL. Ως αποτέλεσμα έχουμε τη διατήρηση του δεσμού 3c-2e που χαρακτηρίζει τον τριγωνικό μεταλλικό δακτύλιο σε αντιστοιχία με τα “ελεύθερα” τριγωνικά clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$.



Σχήμα 3.7 Διοδιάστατη απεικόνιση της συνάρτησης LOL πάνω στο επίπεδο του μεταλλικού δακτυλίου των clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$.

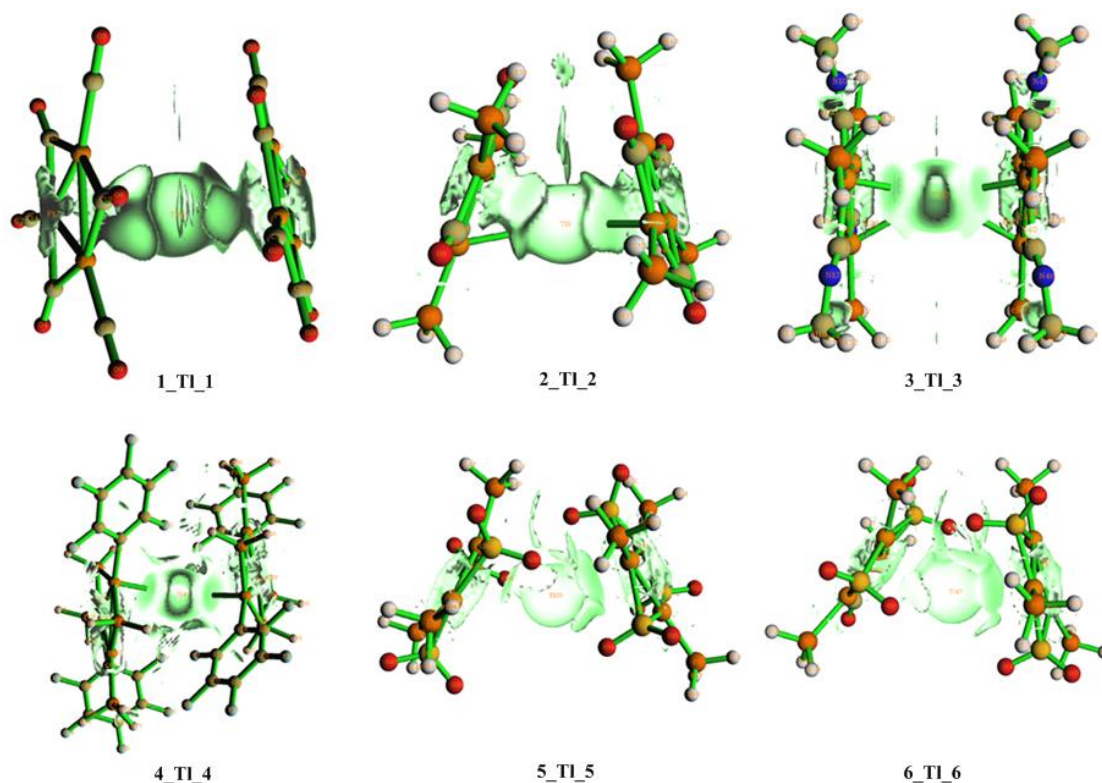


Σχήμα 3.8 Δισδιάστατη απεικόνιση της συνάρτησης LOL πάνω σε επίπεδο κάθετο και εγκάρσιο ως προς τους μεταλλικούς δακτυλίους των adducts 'κλειστού προσώπου' $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Ti})\}^+$ στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E).

Από το Σχήμα 3.8 γίνεται επίσης φανερό ότι μεταξύ των τριγωνικών μεταλλικών δακτυλίων και του κατιόντος Ti(I) αναπτύσσονται ασθενείς ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις. Οι πλέον ασθενείς ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις προβλέπονται για τα ανόργανα θαλλιοκένια **4_Tl_4**, **5_Tl_5** και **6_Tl_6**, όπου εμφανίζονται περιοχές μπλε χρώματος μεταξύ του Ti(I) και των μεταλλικών δακτυλίων των τριγωνικών clusters.

3.2.3 Συνάρτηση RDG των clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Ti})\}^+$

Στο Σχήμα 3.9 δίνεται η τρισδιάστατη απεικόνιση της συνάρτησης RDG των clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Ti})\}^+$ που υπολογίσθηκε στην αέρια φάση στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E).

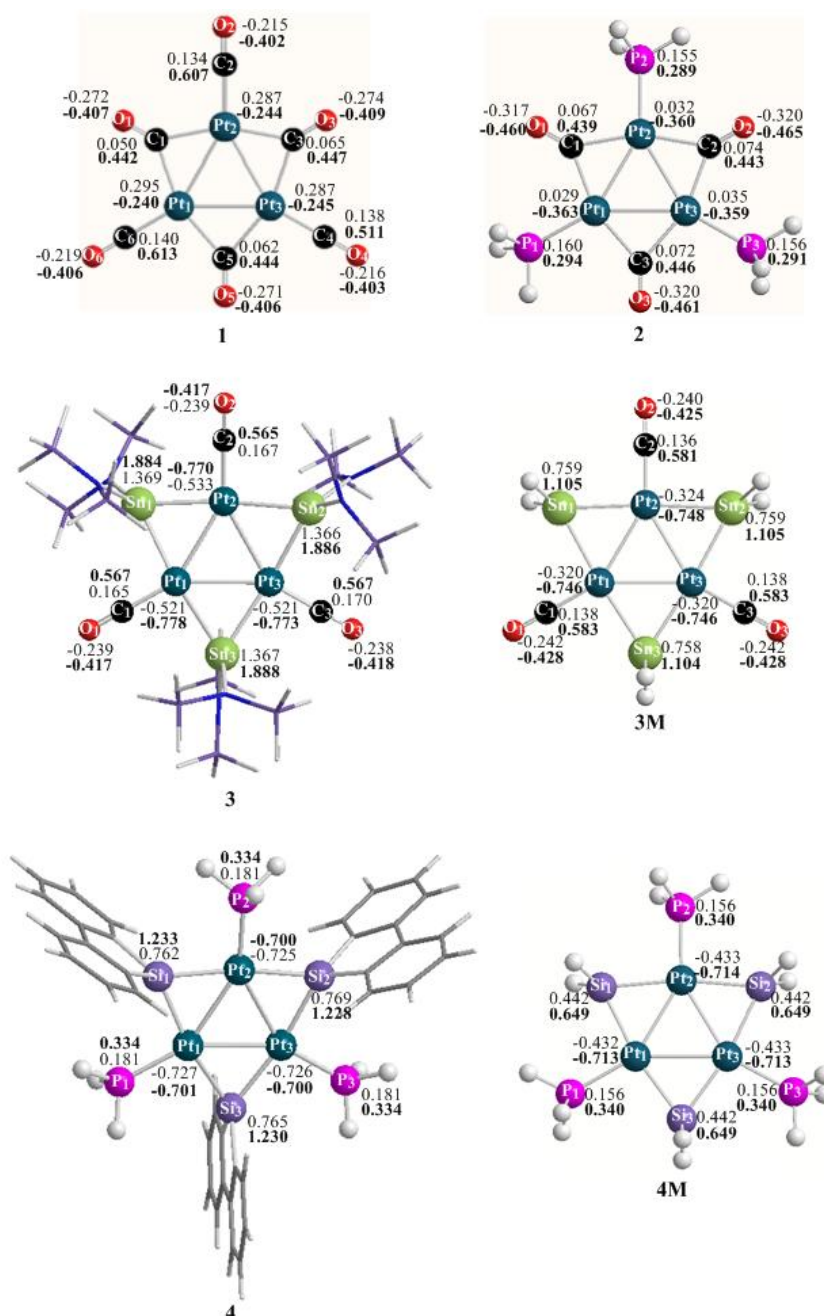


Σχήμα 3.9 Τρισδιάστατη απεικόνιση της συνάρτησης RDG των clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Ti})\}^+$ που υπολογίσθηκε στην αέρια φάση, στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E).

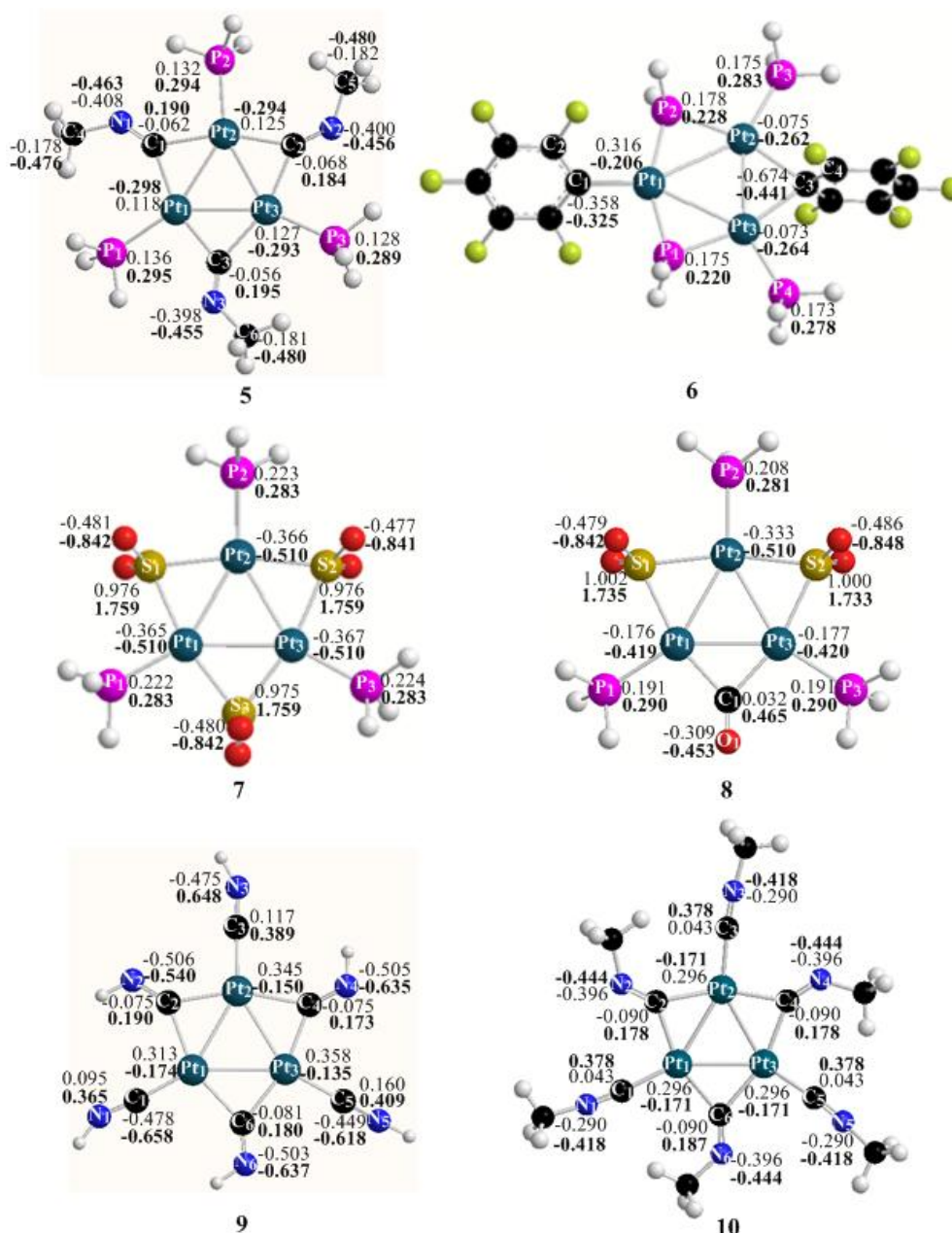
Η τρισδιάστατη απεικόνιση της συνάρτησης RDG (βλ. Γενικό Μέρος) με τη μορφή ισοεπιφανειών μας δίνει πληροφορίες σχετικές με τις μη ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις που απαντούν σε ένα μόριο. Οι ισοεπιφάνειες RDG πράσινου χρώματος που είναι ορατές στο Σχήμα 3.9 είναι ενδεικτικές της ύπαρξης διαμοριακών αλληλεπιδράσεων van der Waals που αναπτύσσονται μεταξύ του κατιόντος Ti(I) και των μεταλλικών τριγωνικών δακτυλίων των ανόργανων θαλλιοκενίων $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Ti})\}^+$. Επομένως, με βάση την RDG αναμένεται να έχουμε εκτός από ομοιοπολικές και ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις διασποράς μεταξύ του Ti(I) και των μεταλλικών clusters. Επιπλέον, όπως θα δούμε σε επόμενη παράγραφο, υπάρχει και μια τρίτη συνιστώσα, οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις, η οποία συνεισφέρει και αυτή στις δεσμικές ιδιότητες του Ti(I) και των μεταλλικών clusters του λευκοχρύσου.

3.2.4 Πληθυσμιακή ανάλυση των τριγωνικών clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$

Στα Σχήματα 3.10 και 3.11 δίνονται τα φορτία που φέρουν επιλεγμένα άτομα των τριγωνικών clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$.



Σχήμα 3.10 Φορτία κατά Mulliken (κανονική γραφή) και φυσικά ατομικά φορτία (έντονη γραφή) επιλεγμένων ατόμων των τριγωνικών clusters **1**, **2**, **3**, **3M**, **4** και **4M** που υπολογίστηκαν στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E).



Σχήμα 3.11 Φορτία κατά Mulliken (ιανονική γραφή) και φυσικά ατομικά φορτία (έντονη γραφή) επιλεγμένων ατόμων των τριγωνικών clusters **5**, **6**, **7**, **8**, **9** και **10** που υπολογίστηκαν στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E).

Σύμφωνα με την πληθυσμιακή ανάλυση κατά Mulliken, τα κεντρικά μεταλλικά άτομα από τα οποία αποτελείται ο τριγωνικός δακτύλιος των clusters φέρουν θετικό φορτίο στα clusters **1**, **2**, **5**, **9** και **10**, ενώ για όλα τα υπόλοιπα clusters, με εξαίρεση το **6**, φέρουν αρνητικό φορτίο. Για το cluster **6**, μόνον ένα από τα τρία μεταλλικά κέντρα Pt φέρει θετικό φορτίο, ενώ τα υπόλοιπα δύο φέρουν μικρό αρνητικό φορτίο. Γενικά, το θετικό φορτίο κατά Mulliken των ατόμων Pt κυμαίνεται από 0.029 έως 0.358 |e| και το αρνητικό φορτίο από -0.073 έως και -0.727 |e|. Από

την άλλη μεριά, σύμφωνα με την πληθυσμιακή ανάλυση φυσικών τροχιακών, NBO υπολογίζεται ότι σε όλα τα τριγωνικά clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3$ τα άτομα του λευκόχρυσου φέρουν αρνητικό φορτίο που κυμαίνεται από -0.240 έως -0.078 $|e|$.

Τόσο με βάση την πληθυσμιακή ανάλυση κατά Mulliken όσο και με την NBO υπολογίζεται ότι τα άτομα δότες των τερματικών και των γεφυρωτικών ligands φέρουν θετικό φορτίο, γεγονός που δείχνει τη μεταφορά φορτίου προς τα μεταλλικά κέντρα Pt κατά τη δημιουργία των δεσμών συναρμογής. Αξίζει όμως να σημειωθεί, ότι στην περίπτωση των ligands CO, είτε αυτά είναι γεφυρωτικά ή τερματικά, τα άτομα O φέρουν αρνητικά φορτία Mulliken και ατομικά φορτία φυσικών τροχιακών. Το γεγονός αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί ενμέρει με βάση τη γνωστή πόλωση του διπλού καρβονυλικού δεσμού που έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση αρνητικού και θετικού κλασματικού φορτίου πάνω στα άτομα O και C αντίστοιχα.

Ας εξετάσουμε τώρα τα αποτελέσματα της κατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας μεταξύ των ατομικών πυρήνων. Με άλλα λόγια, θα εξετάσουμε τους σχηματιζόμενους δεσμούς στα τριγωνικά clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3$ με βάση τις τιμές τάξεων δεσμού Wiberg (WBO) καθώς επίσης και του δείκτη δεσμού τριών κέντρων, I_{PtPtPt} που δίνονται στον Πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1 Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές παράμετροι των τριγωνικών clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3$ που υπολογίστηκαν στην αέρια φάση στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) $\cup$ 6-31G(d,p)(E).

Cluster	I_{PtPtPt}	WBO(Pt-Pt)
1	0.080	0.310
2	0.083	0.321
3	0.117	0.359
3M	0.143	0.402
4	0.062	0.335
4M	0.081	0.362
5	0.092	0.323
6	0.074	0.254, 0.254, 0.374
7	0.156	0.334
8	0.128	0.325, 0.325, 0.341
9	0.079	0.315, 0.321, 0.321
10	0.059	0.321

Οι δεσμοί μεταξύ των ατομικών πυρήνων των μη μεταλλικών στοιχείων εμφανίζουν τιμές τυπικές για δεσμούς αυτού του είδους και επομένως δεν θα ασχοληθούμε περαιτέρω με τη μελέτη των συγκεκριμένων δεσμών. Αντίθετα, θα εστιάσουμε την προσοχή μας στη μελέτη των δεσμών

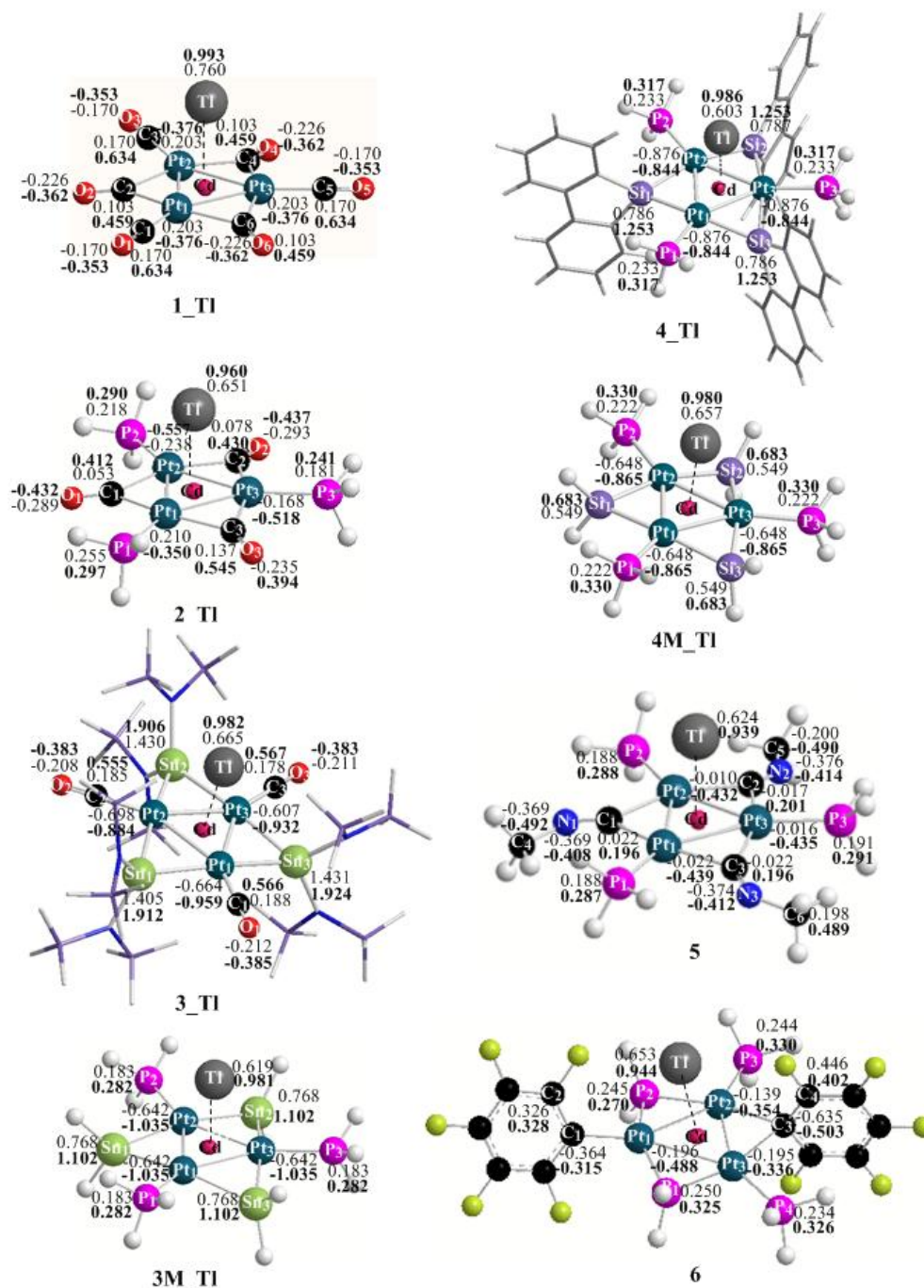
μετάλλου-μετάλλου, οι οποίοι παρουσιάζουν και το μεγαλύτερο ενδιαφέρον δεδομένου ότι αποτελούν τον τριγωνικό μεταλλικό δακτύλιο ο οποίος αφενός μεν παίζει κεντρικό ρόλο στο σχηματισμό των clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ και $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_6\text{-Tl})]\}^+$, αφετέρου όπως θα δούμε και παρακάτω εμφανίζει το φαινόμενο της μεταλλοαρωματικότητας.

Εξετάζοντας τα αποτελέσματα που δίνονται στον παραπάνω πίνακα γίνεται φανερό ότι στον τριγωνικό μεταλλικό δακτύλιο των clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ απαντά δεσμός 3c-2e δεδομένου ότι ο δείκτης I_{PFPt} κυμαίνεται από 0.06 έως 0.16. Ακόμη, οι τιμές WBO, που κυμαίνονται από 0.25 έως 0.40, αντικατοπτρίζουν το μερικό ομοιοπολικό χαρακτήρα του διαμεταλλικού δεσμού ο οποίος αναμένεται να αντιστοιχεί στο 1/3 του απλού ομοιοπολικού δεσμού.

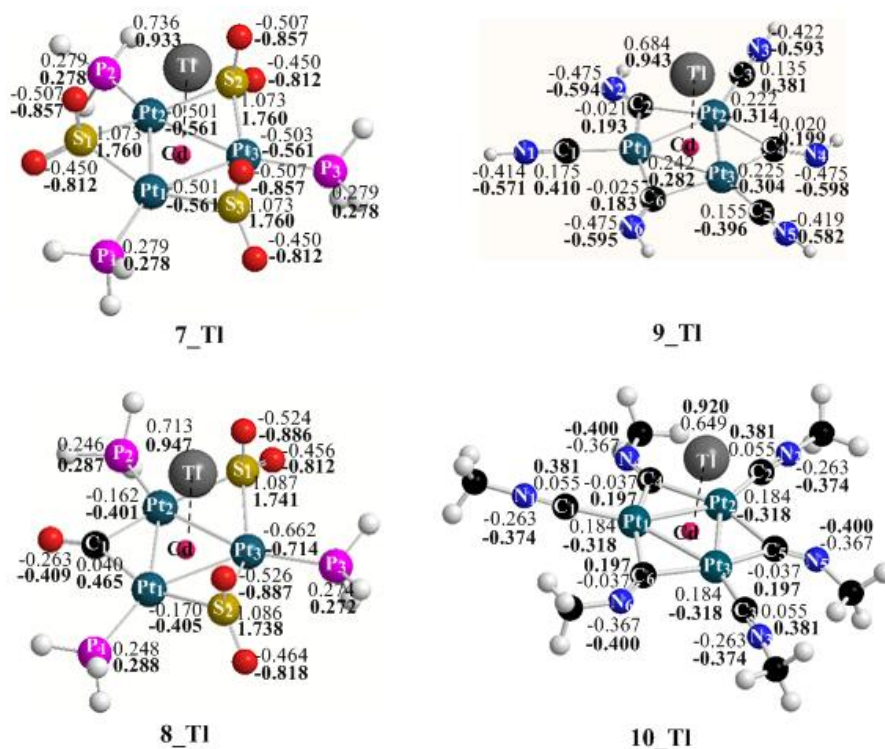
3.2.5 Πληθυσμιακή ανάλυση των clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$

Στα Σχήματα 3.12 και 3.13 δίνονται τα φορτία που φέρουν επιλεγμένα άτομα των clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$. Σύμφωνα με την πληθυσμιακή ανάλυση κατά Mulliken, τα κεντρικά μεταλλικά άτομα από τα οποία αποτελείται ο τριγωνικός δακτύλιος των clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ φέρουν αρνητικό φορτίο στις περισσότερες περιπτώσεις (εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων όπως είναι τα clusters **9_Tl** και **10_Tl**). Αντίθετα, το φυσικό ατομικό φορτίο των μεταλλικών κέντρων του λευκοχρύσου, που υπολογίστηκε με τη μέθοδο NBO, είναι σε όλες τις περιπτώσεις αρνητικό.

Σύμφωνα με την πληθυσμιακή ανάλυση, ο σχηματισμός των clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ έχει ως αποτέλεσμα μια μικρή μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από το μεταλλικό cluster προς το κατιόν Tl(I) . Το ποσό της μεταφερόμενης ηλεκτρονιακής πυκνότητας υπολογίζεται ότι είναι έως και $0.8 |e|$. Σύμφωνα με τη πληθυσμιακή ανάλυση κατά Mulliken το ποσό του φορτίου που μεταφέρεται κυμαίνεται από 0.245 έως $0.397 |e|$. Αξιοσημείωτο είναι ότι σε όλα τα clusters το κατιόν του Tl(I) φέρει καθαρό ατομικό φορτίο Mulliken που κυμαίνεται από 0.603 έως 0.760 $|e|$, καθώς επίσης και φυσικό ατομικό φορτίο μεταξύ 0.920 και $0.993 |e|$, δηλαδή με άλλα λόγια μικρότερο από $1+$. Αυτό είναι ενδεικτικό της μεταφοράς ηλεκτρονιακής πυκνότητας προς το Tl(I) .



Σχήμα 3.12 Φορτία Mulliken (κανονική γραφή) και φυσικά ατομικά φορτία (έντονη γραφή) επιλεγμένων ατόμων των clusters 1 - 6 που υπολογίστηκαν στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E).



Σχήμα 3.13 Φορτία Mulliken (κανονική γραφή) και φυσικά ατομικά φορτία (έντονη γραφή) επιλεγμένων ατόμων των clusters **7 - 10** που υπολογίστηκαν στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)**U6-31G(d,p)(E)**.

Η πληθυσμιακή ανάλυση κατά Mulliken και η ανάλυση NBO έδειξαν ακόμη ότι σε όλα τα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Ti})]^+$ τα άτομα δότες των γεφυρωτικών και των τερματικών ligands φέρουν θετικό φορτίο.

Τέλος, όπως και στην περίπτωση των τριγωνικών clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ έτσι και στα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Ti})]^+$ τα άτομα O τόσο των γεφυρωτικών όσο και των τερματικών ligands CO υπολογίζεται ότι φέρουν αρνητικό καθαρό φορτίο κατά Mulliken καθώς επίσης και αρνητικό φυσικό ατομικό φορτίο.

Στη συνέχεια θα εξετάσουμε τα αποτελέσματα της κατανομής της ηλεκτρονιακής πυκνότητας μεταξύ των ατομικών πυρήνων. Με άλλα λόγια, θα εξετάσουμε τους σχηματιζόμενους δεσμούς στα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Ti})]^+$ με βάση τις τιμές τάξης δεσμού WBO καθώς επίσης και του δείκτη δεσμού τριών κέντρων, I_{PtPtPt} που δίνονται στον Πίνακα 3.2. Οι δεσμοί μεταξύ των ατομικών πυρήνων των μη μεταλλικών στοιχείων εμφανίζουν τιμές τυπικές για δεσμούς αυτού του είδους και επομένως δεν θα σχολιαστούν περαιτέρω.

Πίνακας 3.2 Επιλεγμένες ηλεκτρονιακές παράμετροι των clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ στην αέρια φάση που υπολογίστηκαν στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/LANL/TZ(f)(Pt) $\cup$ 6-31G(d,p)(E).

Cluster	$Q(\text{Pt}_3)$	Q_{Tl}	I_{PtPtPt}	WBO(Pt-Pt)	WBO(Pt ₃ ...Tl ⁺)
1_Tl	-1.122 (0.615)	0.990 (0.755)	0.068	0.329	0.384
2_Tl	-1.473 (-0.271)	0.961 (0.662)	0.062	0.329	0.524
3_Tl	-2.775 (-1.969)	0.982 (0.665)	0.121	0.373, 0.376, 0.388	0.606
3M_Tl	-2.805 (-1.923)	1.003 (0.618)	0.120	0.423	0.553
4_Tl	-2.595 (-2.625)	0.980 (0.603)	0.040	0.370	0.563
4M_Tl	-2.532 (-1.944)	0.968 (0.657)	0.061	0.337	0.694
5_Tl	-1.299 (-0.042)	0.939 (0.625)	0.067	0.322	0.572
6_Tl	-1.218 (-0.530)	0.944 (0.653)	0.080	0.273, 0.336, 0.276	0.415
7_Tl	-1.683 (-1.506)	0.933 (0.736)	0.138	0.335	0.190
8_Tl	-1.525 (-1.003)	0.948 (0.715)	0.115	0.342, 0.342, 0.312	0.214
9_Tl	-0.900(0.689)	0.943 (0.684)	0.059	0.330, 0.330, 0.334	0.493
10_Tl	-0.954 (0.552)	0.920 (0.649)	0.049	0.327	0.554

Μια εξέταση των αποτελεσμάτων που δίνονται στο Πίνακα 3.2 μας δείχνει ότι ο διαμεταλλικός δεσμός, που σχηματίζεται μεταξύ των μεταλλικών κέντρων του λευκοχρόσου που απαρτίζουν τον τριγωνικό μεταλλικό δακτύλιο, εμφανίζει τάξη δεσμού WBO περίπου 0.3 έως 0.4. Επομένως, όπως και στην περίπτωση των τριγωνικών clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ έτσι και στα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ ο δεσμός Pt-Pt εκτιμάται ότι αντιστοιχεί περίπου στο 1/3 ενός απλού ομοιοπολικού δεσμού. Ακόμη, υπολογίζεται ότι η τάξη δεσμού WBO για την αλληλεπίδραση που αναπτύσσεται μεταξύ των τριών μεταλλικών κέντρων Pt που αποτελούν τον τριγωνικό δακτύλιο και του κατιόντος Tl(I) κυμαίνεται από 0.2 έως και 0.7. Συνεπώς, η αλληλεπίδραση του κατιόντος Tl(I) και του τριγωνικού cluster στα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ αναμένεται να εμφανίζει σημαντικό ομοιοπολικό χαρακτήρα που σε μερικές περιπτώσεις όπως λ. χ. για το clusters **4M_Tl** πλησιάζει τον απλό ομοιοπολικό δεσμό δεδομένου ότι η τάξη δεσμού WBO είναι σχεδόν ίση με 0.7.

Εξετάζοντας στη συνέχεια τις τιμές του δείκτη δεσμού τριών κέντρων, I_{PtPtPt} προκύπτει ότι στις περισσότερες περιπτώσεις ο σχηματισμός των clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ έχει ως αποτέλεσμα την εξασθένηση του δεσμού 3c-2e που εμφανίζει ο τριγωνικός μεταλλικός δακτύλιος. Εξαιρέση αποτελούν τα clusters **3_Tl** και **8_Tl** όπου εμφανίζεται μια ανεπαίσθητη αύξηση του

δείκτη I_{PtPt} δηλαδή συμβαίνει μια πολύ μικρή ενίσχυση του δεσμού 3c-2e των τριγωνικών δακτυλίων.

Τέλος, στον Πίνακα 3.2 δίνεται το συνολικό φορτίο που εμφανίζει ο τριγωνικός μεταλλικός δακτύλιος, $Q(\text{Pt}_3)$ καθώς επίσης και το φορτίο που υπολογίσθηκε για το κατιόν Tl(I) , Q_{Tl} . Όπως βλέπουμε στον Πίνακα 3.2, τόσο με την πληθυσμιακή ανάλυση κατά Mulliken όσο και με την ανάλυση NBO, σε όλα τα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ το $Q(\text{Pt}_3)$ είναι αρνητικό ενώ το Q_{Tl} είναι θετικό. Επομένως, η αλληλεπίδραση του κατιόντος Tl(I) και του τριγωνικού cluster στα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ αναμένεται να εμφανίζει εκτός του ομοιοπολικού χαρακτήρα και σημαντικό ετεροπολικό χαρακτήρα. Όπως θα αναφερθεί στη συνέχεια, η αλληλεπίδραση αυτή εμφανίζει τελικά έναν σύνθετο χαρακτήρα που συνίσταται από ομοιοπολικές και ετεροπολικές αλληλεπιδράσεις καθώς επίσης και αλληλεπιδράσεις δυνάμεων διασποράς τύπου van der Waals.

3.2.6 Πληθυσμιακή ανάλυση clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν, τόσο από την πληθυσμιακή ανάλυση κατά Mulliken όσο και από την ανάλυση NBO για τα clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ είναι τελείως ανάλογα με εκείνα των clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$. Για το λόγο αυτό δεν θα προχωρήσουμε περαιτέρω σε ενδελεχή ανάλυση των αποτελεσμάτων αυτών. Τα φορτία που προέκυψαν από την πληθυσμιακή ανάλυση Mulliken και την ανάλυση NBO δίνονται με σχήματα στο Παράρτημα Ι. Ενδεικτικά θα τονίσουμε σε αυτό το σημείο, ότι το κατιόν του Tl(I) , που ενθυλακώνεται μεταξύ των δύο τριγωνικών μεταλλικών δακτυλίων, εμφανίζει φυσικό ατομικό φορτίο που είναι μεγαλύτερο από 1+ για τα clusters **2_Tl_2** και **3_Tl_3** ενώ είναι μικρότερο από 1+ για τα clusters **1_Tl_1**, **4_Tl_4**, **5_Tl_5** και **6_Tl_6**. Συνεπώς, για τα τελευταία υπολογίζεται ότι το φορτίο μεταφέρεται από τα τριγωνικά μεταλλικά clusters $\{3:3:3\}$ προς το κατιόν του Tl(I) με αποτέλεσμα αυτό να αποκτά φορτίο μικρότερο από 1+ ενώ στα υπόλοιπα δύο clusters συμβαίνει το αντίθετο με αποτέλεσμα το Tl(I) να αποκτά φορτίο μεγαλύτερο από 1+. Ένα ακόμη σημαντικό εύρημα που προέκυψε από την ανάλυση κατά Mulliken και την ανάλυση NBO είναι ότι ο σχηματισμός των clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ με προσθήκη ενός ακόμη τριγωνικού cluster $\{3:3:3\}$ στα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του φορτίου του Tl(I) κατά 0.005, 0.079, 0.157 and 0.020 |e| για τα clusters **1_Tl_1**, **2_Tl_2**, **3_Tl_3** και **4_Tl_4** αντίστοιχα, ενώ αντίθετα μειώνεται κατά 0.009 και 0.026 |e| για τα clusters **5_Tl_5** και **6_Tl_6**. Προφανώς, το δεύτερο τριγωνικό cluster $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]$ που προστίθεται δρα ως δέκτης ηλεκτρονιακής πυκνότητας στην πρώτη περίπτωση και ως δότης ηλεκτρονιακής πυκνότητας στη δεύτερη περίπτωση. Γενικά, με βάση το συνολικό φορτίο που αναπτύσσεται στους δύο μεταλλικούς δακτυλίους και στο Tl(I) στα clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ αναμένεται ότι

στην αλληλεπίδραση αυτή σημαντικό ρόλο θα παίζουν οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Τέλος, ο ομοιοπολικός χαρακτήρας της αλληλεπίδρασης του κατιόντος Tl^+ με τους τριγωνικούς μεταλλικούς δακτύλιους αντικατοπτρίζεται και στις τιμές του δείκτη τάξης δεσμού Wiberg, WBI που κυμαίνονται από 0.17 έως 0.48. Βέβαια, οφείλουμε να επισημάνουμε ότι οι τιμές WBI για τα clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3](\mu_6-Tl)]\}^+$ είναι μικρότερες σε σχέση με εκείνες που υπολογίζονται για τα αντίστοιχα clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3](\mu_3-Tl)]\}^+$. Δηλαδή, αναμένεται μια εξασθένηση του ομοιοπολικού χαρακτήρα της αλληλεπίδρασης του $Tl(I) \cdots \mu_6-Tl$ μεταλλικούς δακτύλιους στα clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3](\mu_6-Tl)]\}^+$ σε σχέση με εκείνη των αντίστοιχων clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3](\mu_3-Tl)]\}^+$.

3.2.7 Ανάλυση των αλληλεπιδράσεων $Tl(I) \cdots c-Pt_3$ με τη μέθοδο της ανάλυσης κατάτμησης φορτίου, CDA

Έχοντας υπόψη τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή των μεθόδων ανάλυσης της κατανομής ηλεκτρονιακής πυκνότητας (Electron Density Partitioning methods) προχωρήσαμε στη διεξοδική μελέτη των αλληλεπιδράσεων μεταξύ του κατιόντος $Tl(I)$ και των μεταλλικών τριγωνικών δακτυλίων των clusters $[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]$. Για το σκοπό αυτό επελέγη η μέθοδος κατάτμησης φορτίου, CDA, η οποία μας επιτρέπει να αποφανθούμε για την ύπαρξη ή όχι μεταφοράς φορτίου μεταξύ δύο συστημάτων καθώς επίσης και για το κατά πόσο αυτά αποτελούν ένα ζεύγος δότη-δέκτη ηλεκτρονίων. Τα αποτελέσματα των υπολογισμών με τη μέθοδο CDA για τα clusters $[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3](\mu_3-Tl)]^+$ στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) $\cup$ 6-31G(d,p) δίνονται στον Πίνακα 3.3.

Σύμφωνα με τη μέθοδο CDA η ενέργεια της αλληλεπίδρασης μεταξύ του κατιόντος $Tl(I)$ και των μεταλλικών τριγωνικών δακτυλίων των clusters $[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]$ στα clusters $[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3](\mu_3-Tl)]^+$, ΔE_{int} , κυμαίνεται από 22 έως 70 kcal/mol. Δηλαδή, η αλληλεπίδραση $Tl(I) \cdots c-Pt_3$ στα clusters $[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3](\mu_3-Tl)]^+$ αναμένεται να είναι σχετικά ισχυρή και σε ορισμένες περιπτώσεις συγκρίσιμη με την ενέργεια ομοιοπολικού δεσμού.

Η ΔE_{int} μειώνεται ακολουθώντας τη σειρά $10_Tl > 4_Tl > 5_Tl > 3M_Tl > 4M_Tl > 9_Tl > 6_Tl > 8_Tl > 2_Tl > 7_Tl > 3_Tl > 1_Tl$. Με άλλα λόγια, το κατιόν $Tl(I)$ εμφανίζει την ισχυρότερη αλληλεπίδραση με το cluster $[Pt_3(\mu_2-CNMe)_3(CNMe)(\mu_3-Tl)]^+$, 10_Tl και την ασθενέστερη με το cluster $[Pt_3(\mu_2-CO)_3(CO)(\mu_3-Tl)]^+$, 1_Tl .

Πίνακας 3.3 Αποτελέσματα ανάλυσης CDA της αλληλεπίδρασης $Tl(I) \cdots c-Pt_3$ στα clusters $[Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3(\mu_3-Tl)]^+$ που υπολογίστηκαν στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) $\cup$ 6-31G(d,p)(E).

Cluster	Παράμετροι CDA					
	ΔE_{int}^{α}	d	b	r	Δ	NCD ^β
1_Tl	-22.3	0.203	-0.123	-0.198	0.010	0.245
2_Tl	-47.5	0.348	-0.061	-0.225	0.006	0.338
3_Tl	-44.6	0.364	-0.001	-0.297	-0.003	0.335
3M_Tl	-59.9	0.496	0.003	-0.261	0.012	0.382
4_Tl	-66.5	0.483	0.029	-0.230	0.006	0.397
4M_Tl	-56.8	0.400	-0.033	-0.250	0.012	0.343
5_Tl	-62.7	0.407	-0.047	-0.231	0.006	0.375
6_Tl	-49.2	0.369	-0.084	-0.205	0.001	0.347
7_Tl	-46.7	0.229	-0.164	-0.153	-0.003	0.264
8_Tl	-47.9	0.259	-0.145	-0.151	-0.001	0.278
9_Tl	-56.8	0.324	-0.078	-0.232	0.009	0.316
10_Tl	-69.9	0.382	-0.051	-0.234	0.007	0.351

^α Όλες οι τιμές ενέργειας δίνονται σε kcal/mol, ^β NCD είναι η καθαρή μεταφορά φορτίου.

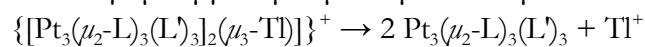
Εξετάζοντας στη συνέχεια τους όρους d και b που μας δίνουν ένα μέτρο της μεταφοράς ηλεκτρονιακής πυκνότητας από το ένα θραύσμα στο άλλο και το αντίθετο αντίστοιχα, βλέπουμε ότι έχουμε μια μεταφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από τον τριγωνικό μεταλλικό δακτύλιο προς το Tl(I), ενώ η επαναφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας προς την αντίθετη κατεύθυνση είναι σχετικά μικρή. Το γεγονός ότι η τιμή του όρου ηρεμίας, Δ είναι κοντά στο 0 σε όλες τις περιπτώσεις μας δείχνει ότι τα δύο αλληλεπιδρώντα θραύσματα $[Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3]$ και Tl(I) αποτελούν ένα ζεύγος δότη/δέκτη ηλεκτρονίων. Η καθαρή μεταφορά φορτίου, NCD κυμαίνεται από 0.2 έως 0.4 |e| περίπου. Τέλος, οι αρνητικές τιμές του όρου πόλωσης φορτίου, r , μας δείχνει ότι συμβαίνει μια μετακίνηση ηλεκτρονικού φορτίου από κατεχόμενα MOs που αλληλεπικαλύπτονται προς περιοχές μη αλληλεπικαλυπτόμενων MOs πράγμα που σημαίνει ότι κατά το σχηματισμό των clusters $[Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3(\mu_3-Tl)]^+$ έχουμε μείωση των ηλεκτρονικών απώσεων και ως εκ τούτου σταθεροποίηση του συστήματος.

Στη συνέχεια θα γίνει η ανάλυση των αποτελεσμάτων των υπολογισμών CDA για τις αλληλεπιδράσεις Tl(I) $\cdots c$ -Pt₃ στα clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3]_2(\mu_6-Tl)\}^+$. Τα αποτελέσματα αυτά δίνονται στον Πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4 Αποτελέσματα ανάλυσης CDA των αλληλεπιδράσεων $\text{Tl(I)} \cdots \text{Pt}_3$ στα clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ που υπολογίστηκαν στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) $\cup$ 6-31G(d,p)(E).

Cluster	$\Delta E_{\text{int}}^{\alpha}$	d	b	r	Δ	NCD
1_Tl_1	-31.8	0.020	0.023	-0.310	-0.001	0.097
2_Tl_2	-66.0	-0.034	0.136	-0.347	-0.017	0.076
3_Tl_3	-83.6	-0.500	0.098	-0.377	-0.032	0.114
4_Tl_4	-68.3	0.087	-0.042	-0.287	-0.034	0.207
5_Tl_5	-63.3	0.149	-0.182	-0.202	-0.020	0.251
6_Tl_6	-66.6	0.080	-0.115	-0.227	-0.027	0.200

^a Υπολογισμένη για τη διαβατική διάσπαση:



Όπως είναι φανερό από τα αποτελέσματα που δίνονται στον παραπάνω πίνακα, η ενέργεια της αλληλεπιδράσης μεταξύ του κατιόντος Tl^+ και των δύο μεταλλικών τριγωνικών δακτυλίων των clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]$ στα clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$, ΔE_{int} κυμαίνεται από 32 έως 84 kcal/mol. Δηλαδή, η αλληλεπιδράση $\text{Tl(I)} \cdots \text{Pt}_3$ στα clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ υπολογίζεται ότι είναι συγκρίσιμη σε σχέση με εκείνη που εμφανίζουν τα αντίστοιχα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$. Βέβαια, αν λάβουμε υπόψη την αλληλεπιδράση του κατιόντος Tl^+ με ένα μόνον από τα δύο clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]$ στα clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ φαίνεται ότι είναι αρκετά πιο ασθενής σε σχέση με εκείνη των αντίστοιχων clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$. Δηλαδή, ο σχηματισμός των clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ με την προσθήκη και δεύτερου cluster $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]$ στα αντίστοιχα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ προκαλεί εξασθένηση της αλληλεπιδράσης του Tl(I) με τον κάθε ένα από τους δύο τριγωνικούς μεταλλικούς δακτυλίους.

Εξετάζοντας στη συνέχεια τους όρους d και b βλέπουμε ότι για το cluster **1_Tl_1** είναι περίπου ίσοι με το δεύτερο να είναι ελαφρώς μεγαλύτερος. Επομένως, στο συγκεκριμένο cluster αναμένεται ελαφρώς μεγαλύτερη επαναφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας προς τους τριγωνικούς μεταλλικούς δακτυλίους των δύο τριγωνικών cluster $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CO})_3(\text{CO})_3]$. Για τα clusters **2_Tl_2** και **3_Tl_3** φαίνεται από τις τιμές όρων d και b ότι η επαναφορά ηλεκτρονιακής πυκνότητας από το Tl(I) προς τους μεταλλικούς δακτυλίους κυριαρχεί έναντι του αντίθετου φαινομένου. Το ίδιο ισχύει και για το **5_Tl_5** και **6_Tl_6**, ενώ για το **4_Tl_4** ισχύει ότι και για τα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$, δηλαδή κυριαρχία του όρου μεταφοράς φορτίου προς το Tl(I) .

Ακόμη, το γεγονός ότι η τιμή του όρου ηρεμίας, Δ είναι σχετικά μακριά από το 0 σε όλες τις περιπτώσεις, με εξαίρεση μόνο για το cluster **1_Tl_1**, μας δείχνει ότι τα δύο αλληλεπιδρώντα θραύσματα $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]$ και Tl(I) δεν αποτελούν ένα καθαρό ζεύγος δότη/δέκτη ηλεκτρονίων.

Αυτό σημαίνει ότι η αλληλεπίδραση $Tl(I) \cdots c-Pt_3$ στα περισσότερα από τα clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)]\}^+$ αναμένεται να περιλαμβάνει και άλλου είδους δυνάμεις όπως π.χ. ηλεκτροστατικές ή και δυνάμεις διασποράς.

Ο ασθενής χαρακτήρας ζεύγους δότη/δέκτη ηλεκτρονίων των clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)]\}^+$ αντικατοπτρίζεται άλλωστε και στις κατά πολύ μικρότερες τιμές NCD, σε σχέση με εκείνες που υπολογίζονται για τα αντίστοιχα clusters $[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)]^+$. Έτσι, η τιμή της καθαρής μεταφοράς φορτίου, NCD, κυμαίνεται από 0.1 έως 0.3 $|e|$ περίπου λαμβάνοντας υπόψη ότι αυτές αντιστοιχούν σε μεταφορά φορτίου από δύο τριγωνικούς μεταλλικούς δακτυλίους. Τέλος, όπως στα αντίστοιχα clusters $[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)]^+$, έτσι και για τα clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)]\}^+$ οι αρνητικές τιμές του όρου πόλωσης φορτίου, r δείχνουν τη μετακίνηση ηλεκτρονιακού φορτίου από κατεχόμενα MOs που αλληλεπικαλύπτονται προς περιοχές μη αλληλεπικαλυπτόμενων MOs, πράγμα που σημαίνει ότι κατά το σχηματισμό των clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)]\}^+$ έχουμε μείωση των ηλεκτρονιακών απώσεων και σταθεροποίηση του συστήματος.

3.2.8 Ανάλυση των αλληλεπιδράσεων $Tl(I) \cdots c-Pt_3$ με τη μέθοδο της ανάλυσης κατάτμησης ενέργειας, EDA

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή των μεθόδων κατανομής ηλεκτρονιακής πυκνότητας Mulliken και NBO όσο και από τους υπολογισμούς με τη μέθοδο CDA έγινε φανερό ότι η αλληλεπίδραση $Tl(I) \cdots c-Pt_3$ είναι ένα σύνθετο φαινόμενο που οφείλεται σε διάφορα είδη δυνάμεων. Έχοντας ως στόχο μια περαιτέρω ανάλυση της αλληλεπίδρασης $Tl(I) \cdots c-Pt_3$ εφαρμόσαμε τη μέθοδο ανάλυσης κατάτμησης ενέργειας, EDA η οποία επιτρέπει ενδελεχή μελέτη των δεσμών με ποσοτικό υπολογισμό της συνεισφοράς του κάθε είδους δυνάμεων στις οποίες οφείλονται. Όπως αναφέραμε και στο Γενικό Μέρος η μέθοδος EDA διαχωρίζει την ενέργεια ενός δεσμού σε μια σειρά από ενεργειακούς όρους, ο καθένας από τους οποίους αντιπροσωπεύει και ένα είδος αλληλεπίδρασης. Αυτοί οι όροι είναι τρεις: Ο ενεργειακός όρος ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, ο ενεργειακός όρος ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων και ο ενεργειακός όρος των δυνάμεων διασποράς. Με τη μέθοδο EDA μπορούμε ακόμη να υπολογίσουμε το ποσοστό συμμετοχής του καθενός από τους παραπάνω ενεργειακούς όρους και να αποφανθούμε έτσι για το είδος ενός δεσμού. Στους Πίνακες 3.5 και 3.6 δίνονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών με τη μέθοδο EDA των αλληλεπιδράσεων $Tl(I) \cdots c-Pt_3$ στα clusters $[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)]^+$ και $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)]\}^+$, αντίστοιχα.

Στους υπολογισμούς με τη μέθοδο EDA λήφθηκαν υπόψη και οι δυνάμεις διασποράς δεδομένου ότι χρησιμοποιήθηκε το συναρτησιακό B3LYP κατάλληλα τροποποιημένο έτσι ώστε

να συμπεριλαμβάνει τις αλληλεπιδράσεις αυτού του είδους. Ο συμβολισμός του τροποποιημένου συναρτησιακού B3LYP είναι B3LYP-D (όπου το D προκύπτει από το Dispersion δηλαδή είναι ενδεικτικό ότι περιλαμβάνονται διορθώσεις για τις δυνάμεις διασποράς).

Πίνακας 3.5 Δεδομένα της ανάλυσης EDA για τις αλληλεπιδράσεις $\text{Tl(I)} \cdots \text{c-Pt}_3$ στα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ που υπολογίστηκαν στο επίπεδο θεωρίας B3LYP-D/TZ2P.

Cluster	D_0^α	$\Delta E_{\text{int}}^\beta$	ΔE_{Pauli}	ΔE_{elstat}	ΔE_{orb}	ΔE_{disp}
1_Tl	-21.0	-25.5	42.8	-20.8	-41.1	-6.4
2_Tl	-45.0	-50.3	67.8	-54.6	-57.1	-6.3
3_Tl	-39.4	-55.0	57.4	-37.1	-60.1	-15.3
3M_Tl	-57.1	-65.4	87.5	-71.8	-71.5	-9.6
4_Tl	-63.1	71.4	92.4	-78.0	-75.7	-10.0
4M_Tl	-53.9	-60.8	77.6	-66.4	-64.6	-7.3
5_Tl	-59.4	-65.9	77.2	-71.7	-64.6	-6.9
6_Tl	-45.8	-53.8	54.1	-45.2	-51.3	-11.3
7_Tl	-41.4	-53.8	25.8	-35.6	-32.1	-11.9
8_Tl	-43.7	-54.0	35.7	-41.8	-36.9	-11.0
9_Tl	-53.1	-40.2	292.4	-107.7	-218.7	-6.2
10_Tl	-66.7	-39.1	319.7	-120.8	-231.5	-6.5

^α Η ενέργεια διάσπασης δεσμού δίνεται σε kcal/mol. ^β Όλοι οι ενεργειακοί όροι δίνονται σε kcal/mol.

Στον Πίνακα 3.5 δίνονται και οι ενέργειες διάσπασης, D_0 των δεσμών $\text{c-Pt}_3\text{Tl}$ που κυμαίνονται από 21 έως 67 kcal/mol και μειώνονται ακολουθώντας τη σειρά:

$$10_Tl > 4_Tl > 5_Tl > 3M_Tl > 4M_Tl > 9_Tl > 6_Tl > 2_Tl > 8_Tl > 7_Tl > 3_Tl > 1_Tl.$$

Οι τιμές της ενέργειας διάσπασης, D_0 όπως επίσης και η τάση μείωσής της μεταξύ των ενώσεων που μελετώνται βρίσκονται σε εξαιρετική συμφωνία με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την εφαρμογή της μεθόδου CDA. Έτσι οι υπολογιζόμενες, με τη μέθοδο CDA, τιμές ΔE_{int} διαφέρουν κατά 1 έως το πολύ 5 kcal/mol από τις αντίστοιχες τιμές D_0 . Η μικρή αυτή διαφορά μπορεί να εξηγηθεί αν λάβουμε υπόψη ότι η ΔE_{int} είναι η ενέργεια δεσμού, ενώ η D_0 είναι η ενέργεια διάσπασης δεσμού (διαβατική έναντι αδιαβατικής διάσπασης δεσμού). Δηλαδή, η D_0 υπολογίζεται με βάση τη διάσπαση του δεσμού A-B σε δύο θραύσματα A και B, τα οποία στη συνέχεια βελτιστοποιούνται και το άθροισμα των ενεργειών τους αφαιρείται από την ενέργεια του

A-B. Αντίθετα, για τον υπολογισμό της ΔE_{int} δεν γίνεται βελτιστοποίηση της γεωμετρίας των A και B, τα οποία διατηρούν έτσι τη γεωμετρία που είχαν στο σύστημα A-B.

Στη συνέχεια θα αναλυθούν τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τη μελέτη της αλληλεπίδρασης $\text{Tl(I)} \cdots \text{c-Pt}_3$ στα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ με τη μέθοδο EDA. Καταρχήν, η ενέργεια της αλληλεπίδρασης $\text{Tl(I)} \cdots \text{c-Pt}_3$, ΔE_{int} που υπολογίσθηκε με τη μέθοδο EDA βρίσκεται σε καλή συμφωνία τόσο με τις αντίστοιχες τιμές της D_0 όσο και με τις τιμές ΔE_{int} που υπολογίσθηκε με τη μέθοδο CDA. Σε ότι αφορά την κατάτμηση της ΔE_{int} σε επιμέρους συνιστώσες, που εκπροσωπούνται με τους διάφορους ενεργειακούς όρους που δίνονται στον Πίνακα 3.5, παρατηρούμε με μια πρώτη ματιά ότι ο ενεργειακός όρος, ΔE_{disp} είναι σχετικά μικρός σε σχέση με τους υπόλοιπους ενεργειακούς όρους. Αυτό είναι ενδεικτικό του ότι οι δυνάμεις διασποράς αναμένεται να συνεισφέρουν πολύ λίγο στην αλληλεπίδραση $\text{Tl(I)} \cdots \text{c-Pt}_3$ στα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$. Αντίθετα, οι ενεργειακοί όροι ΔE_{elstat} και ΔE_{orb} είναι πολύ μεγαλύτεροι και κατά συνέπεια η αλληλεπίδραση $\text{Tl(I)} \cdots \text{c-Pt}_3$ στα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ αναμένεται να κυριαρχείται από ηλεκτροστατικές δυνάμεις και ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις. Συγκεκριμένα, ο όρος ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, ΔE_{elstat} είναι μεγαλύτερος στα clusters **3M_Tl**, **4_Tl**, **4M_Tl**, **5_Tl**, **7_Tl** και **8_Tl** γεγονός που μας δείχνει ότι σε αυτές τις περιπτώσεις η αλληλεπίδραση $\text{Tl(I)} \cdots \text{c-Pt}_3$ οφείλεται κατά κύριο λόγο σε ηλεκτροστατικές δυνάμεις και δευτερευόντως σε ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις, ενώ οι δυνάμεις διασποράς παίζουν μικρό μόνο ρόλο. Από την άλλη μεριά, σε όλα τα υπόλοιπα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$, δηλαδή στα **1_Tl**, **2_Tl**, **3_Tl**, **6_Tl**, **9_Tl** και **10_Tl** ισχύει το αντίθετο με τις ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις να κυριαρχούν έναντι των ηλεκτροστατικών και τις δυνάμεις διασποράς να παίζουν και πάλι μικρό ρόλο. Γενικά, μπορούμε να πούμε ότι η αλληλεπίδραση $\text{Tl(I)} \cdots \text{c-Pt}_3$ στα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ προκύπτει κυρίως από έναν συνδυασμό ηλεκτροστατικών και ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων και δευτερευόντως από δυνάμεις διασποράς.

Στον Πίνακα 3.6 δίνονται τα αποτελέσματα των υπολογισμών με τη μέθοδο EDA των αλληλεπιδράσεων $\text{Tl(I)} \cdots \text{c-Pt}_3$ στα clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_6\text{-Tl})]\}^+$. Εξετάζοντας τις τιμές της ενέργειας αλληλεπίδρασης ΔE_{int} βλέπουμε ότι αυτές είναι ανάλογου μεγέθους με εκείνες που υπολογίζονται για τα αντίστοιχα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ και κυμαίνονται από 27 έως 58 kcal/mol. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης ΔE_{int} μειώνεται ακολουθώντας τη σειρά:

$$4_Tl_4 > 6_Tl_6 > 5_Tl_5 > 2_Tl_2 > 3_Tl_3 > 1_Tl_1$$

Πίνακας 3.6 Δεδομένα της ανάλυσης EDA για τις αλληλεπιδράσεις $\text{Tl(I)}\cdots\epsilon\text{-Pt}_3$ στα clusters $\{\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$, που υπολογίστηκαν στο επίπεδο θεωρίας B3LYP-D/TZ2P.^α

Cluster	D_0^β	$\Delta E_{\text{int}}^\beta$	ΔE_{Pauli}	ΔE_{elstat}	ΔE_{orb}	ΔE_{disp}
1_Tl_1	-10.8 (-21.0) ^γ	-27.4	39.9	-21.1	-28.2	-18.0
2_Tl_2	-20.5 (-45.0)	-41.7	63.3	-49.5	-34.1	-21.4
3_Tl_3	-18.8 (-59.4)	-36.8	63.9	-53.1	-31.9	-15.6
4_Tl_4	-27.0 (-45.8)	-57.5	46.9	-40.4	-29.0	-32.0
5_Tl_5	-23.6 (-41.4)	-44.6	26.5	-31.3	-20.3	-19.5
6_Tl_6	-24.3 (-43.7)	-45.7	31.9	-34.2	-22.6	-20.8

^α Όλες οι τιμές ενέργειας δίνονται σε kcal/mol, ^β Η ενέργεια αλληλεπιδράσης υπολογίστηκε για τη διαβατική διεργασία $\{\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+ \rightarrow \{\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3](\mu_3\text{-Tl})\}^+ + \text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$
^γ Οι αριθμοί σε παρένθεση αναφέρονται στην ενέργεια διάσπασης του δεσμού $\text{Tl(I)}\cdots\epsilon\text{-Pt}_3$ στα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$.

Πρέπει να τονίσουμε όμως στο σημείο αυτό ότι η ενέργεια αλληλεπιδράσης ΔE_{int} βρέθηκε ότι είναι γενικά μικρότερη για τα clusters $\{\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ συγκρινόμενη με εκείνη που υπολογίζεται για τα αντίστοιχα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$. Δηλαδή, η αλληλεπιδράση των clusters $\{\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ με το τριγωνικό cluster $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ στα clusters $\{\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ είναι ασθενέστερη σε σχέση με εκείνη που αναπτύσσεται μεταξύ του κατιόντος Tl(I) με ένα το τριγωνικό cluster $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ στα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$. Γενικά, η αλληλεπιδράση $\text{Tl(I)}\cdots\epsilon\text{-Pt}_3$ στα clusters $\{\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ είναι κατά 8 έως 9 kcal/mol ασθενέστερη σε σχέση με εκείνη των αντίστοιχων clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ αλλά φτάνει έως και τα 29 kcal/mol για την περίπτωση του cluster **3_Tl_3**. Εξαιρέση αποτελούν τα clusters $\{\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ **1_Tl_1** και **4_Tl_4** για τα οποία η ενέργεια αλληλεπιδράσης ΔE_{int} είναι ελαφρώς μεγαλύτερη κατά περίπου 2 και 4 kcal/mol από τα αντίστοιχα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ **1_Tl** και **4_Tl**.

Σε ότι αφορά στην κατάρτιση της ΔE_{int} σε επιμέρους συνιστώσες, που εκπροσωπούνται με τους διάφορους ενεργειακούς όρους που δίνονται στον Πίνακα 3.6, παρατηρούμε με μια πρώτη ματιά ότι, σε αντίθεση με τα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$, η συνεισφορά του ενεργειακού όρου, ΔE_{disp} στην αλληλεπιδράση $\text{Tl(I)}\cdots\epsilon\text{-Pt}_3$ είναι πολύ σημαντικότερη. Μάλιστα, στην περίπτωση του cluster **4_Tl_4** το ποσοστό των δυνάμεων διασποράς είναι μεγαλύτερο έναντι των άλλων δύο τύπων αλληλεπιδράσεων που είναι οι ηλεκτροστατικές και ομοιοπολικές. Βέβαια στα περισσότερα

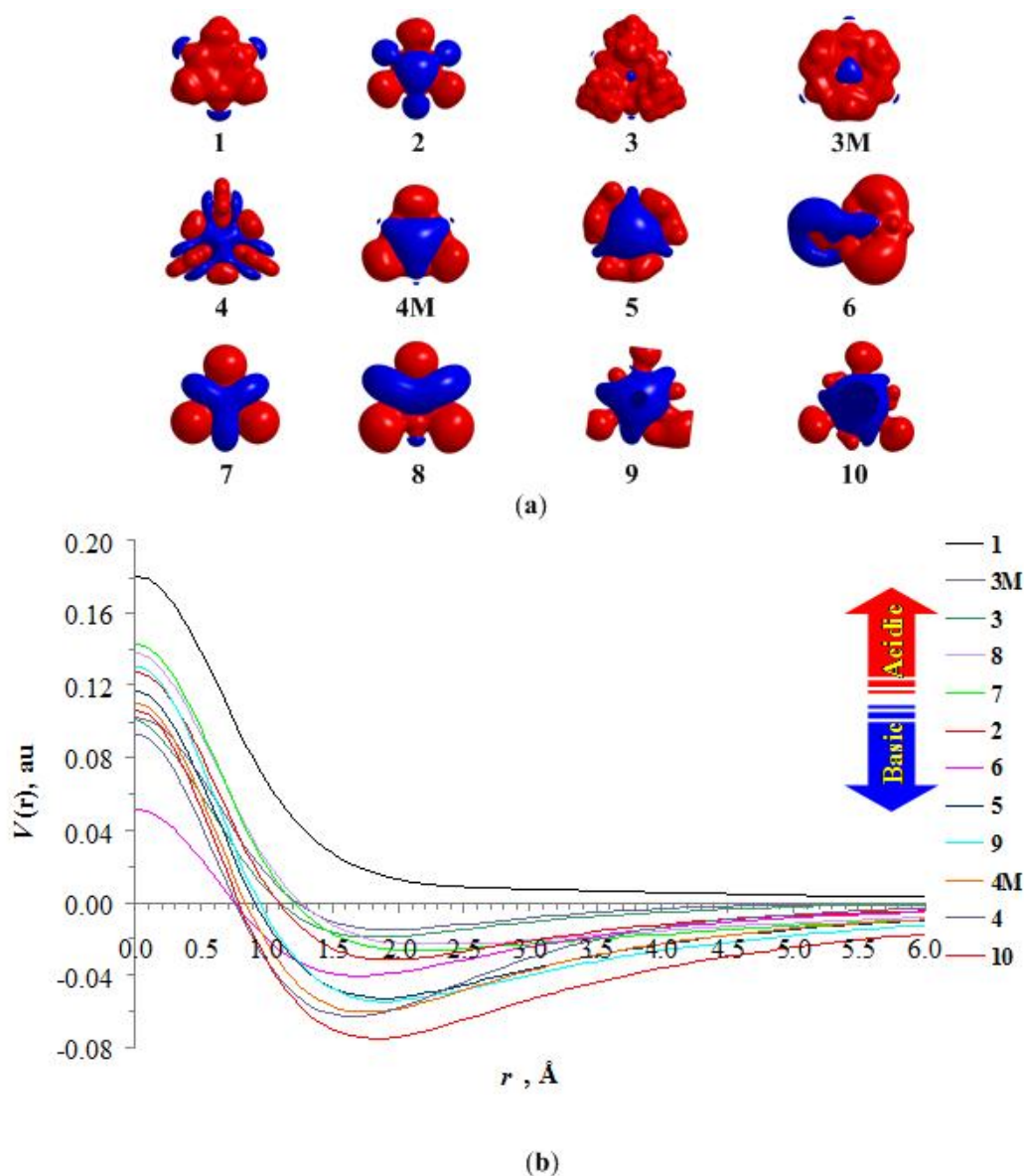
clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ ο ενεργειακός όρος των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων υπολογίζεται να είναι ο μεγαλύτερος σε σχέση με τους άλλους δύο. Δηλαδή, στα περισσότερα clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ η αλληλεπίδραση $\text{Tl(I)}\cdots\text{c-Pt}_3$ οφείλεται κυρίως σε ηλεκτροστατικές δυνάμεις και δευτερευόντως στα άλλα δύο είδη αλληλεπιδράσεων, ομοιοπολικές και διασποράς, που συνεισφέρουν σε αυτήν με σχεδόν ισοδύναμα ποσοστά. Η μόνη περίπτωση όπου κυριαρχούν οι ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις είναι στο cluster **1_Tl_1**.

Είναι επομένως φανερό ότι η αλληλεπίδραση $\text{Tl(I)}\cdots\text{c-Pt}_3$ στα clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ είναι ένα σύνθετο φαινόμενο που προκύπτει από ένα συνδυασμό ηλεκτροστατικών και ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων με σημαντική όμως συνεισφορά και των δυνάμεων διασποράς σε αντίθεση με τα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ στα οποία ο ρόλος είναι σχετικά μικρός.

3.2.9 Αιτιολόγηση των αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται μεταξύ του κατιόντος Tl(I) και των $\{3:3:3\}$ τριπυρηνικών clusters του Pt στα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ και $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$

Η εφαρμογή των διαφόρων μεθόδων κατανομής ηλεκτρονιακής πυκνότητας και ανάλυσης της ενέργειας δεσμού κατέδειξε, όπως αναφέραμε στις προηγούμενες παραγράφους, ότι η αλληλεπίδραση $\text{Tl(I)}\cdots\text{c-Pt}_3$ τόσο στα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$, όσο και στα clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ προκύπτει από ένα συνδυασμό ηλεκτροστατικών δυνάμεων, ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων και δυνάμεων διασποράς. Θα επιχειρήσουμε στη συνέχεια να δώσουμε μια εξήγηση για την προέλευση των αλληλεπιδράσεων που ευθύνονται για τη ‘συγκράτηση’ του κατιόντος Tl(I) από ένα $\{3:3:3\}$ τριπυρηνικό cluster του Pt στα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ ή ακόμη στην “ενθυλάκωσή” του μεταξύ δύο $\{3:3:3\}$ τριπυρηνικών cluster του Pt στα clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$.

Καταρχήν, όπως αναφέραμε προηγουμένως, τα μεταλλικά κέντρα του λευκοχρόσου αποκτούν αρνητικό φορτίο και συνολικά το θετικά φορτισμένο κατιόν Tl^+ βρίσκεται απέναντι από αρνητικά φορτισμένους τριγωνικούς μεταλλικούς δακτυλίους. Επομένως, είναι προφανές ότι θα έχουμε εμφάνιση ηλεκτροστατικών δυνάμεων Coulomb μεταξύ αρνητικά και θετικά φορτισμένων τμημάτων των μοριακών συστημάτων που μελετούνται. Το γεγονός αυτό μπορεί να επιβεβαιωθεί περαιτέρω και από την εξέταση του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού (Molecular Electrostatic Potential, MEP) των τριγωνικών clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ που δίνεται στο Σχήμα 3.14 (α).



Σχήμα 3.14 Τρισδιάστατη επιφάνεια του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού, MEP των τριγωνικών clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ (κόκκινο περιγράφει περιοχές θετικού δυναμικού - μπλέ περιοχές αρνητικού δυναμικού) (a) και γραφική παράσταση του MEP έναντι της κατακόρυφης απόστασης από το κέντρο του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου (b) υπολογισμένων στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) $\cup$ 6-31G(d,p)(E).

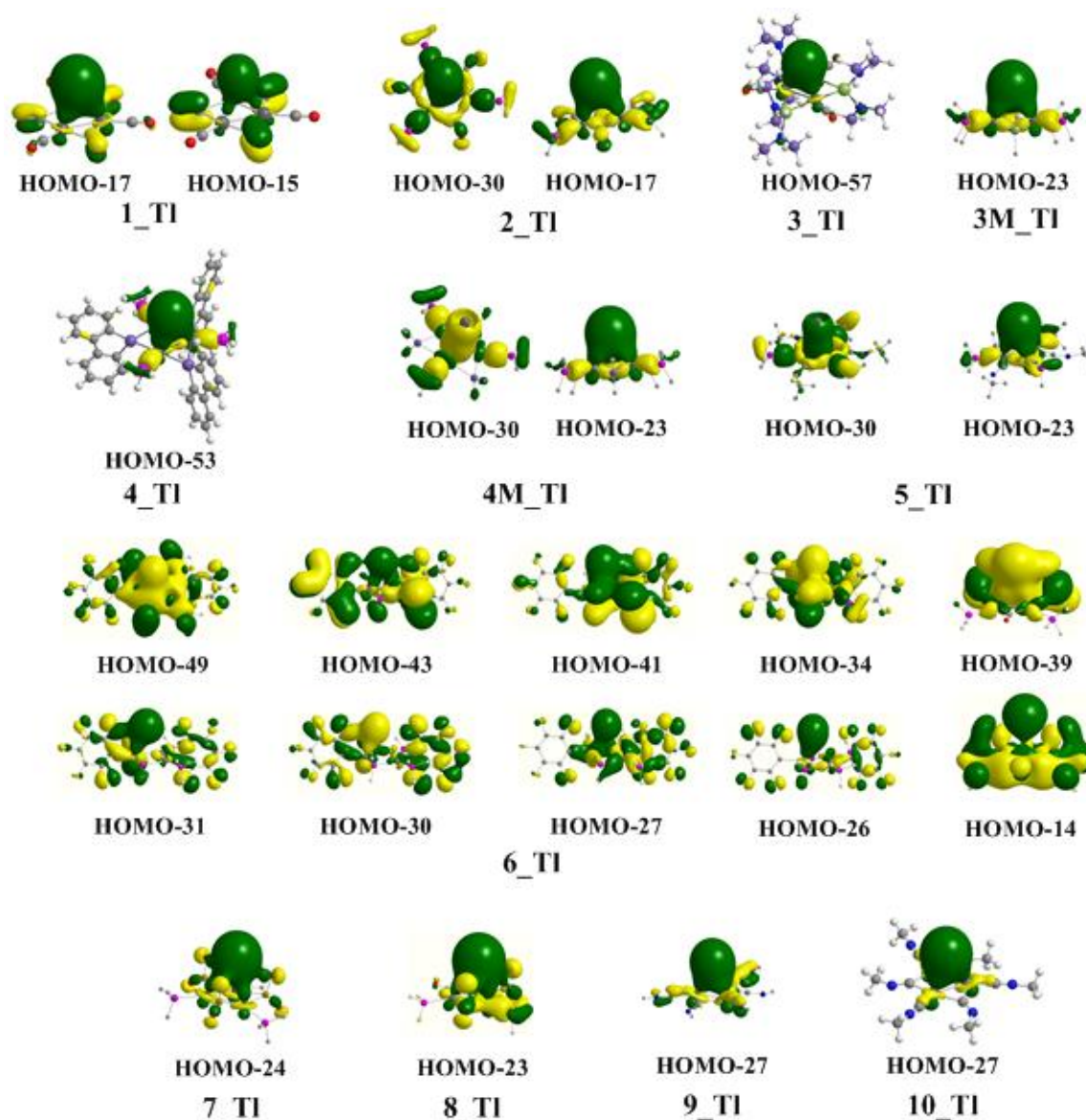
Όπως είναι φανερό από το Σχήμα 3.14, τα περισσότερα clusters εμφανίζουν μια περιοχή αρνητικού ηλεκτροστατικού δυναμικού που εντοπίζεται στον τριγωνικό μεταλλικό δακτύλιό τους. Επομένως, το θετικά φορτισμένο κατιόν Tl(I) είναι δυνατόν να αναπτύξει ηλεκτροστατικές έλξεις Coulomb εφόσον βρίσκεται απέναντι από την περιοχή των τριγωνικών clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ που εμφανίζει αρνητικό ηλεκτροστατικό δυναμικό.

Όπως όμως βλέπουμε στο Σχήμα 3.14 (α), εξαίρεση αποτελεί το cluster **1** το οποίο εμφανίζει, σχεδόν σε όλη του την έκταση, θετικό ηλεκτροστατικό δυναμικό. Δηλαδή οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις στην περίπτωση αυτή αναμένεται να είναι σχετικά ασθενείς. Πράγματι, με μια ματιά στα αποτελέσματα που δίνονται στον Πίνακα 3.5 βλέπουμε ότι ο όρος των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, ΔE_{elstat} αντιστοιχεί περίπου στο μισό του όρου των ομοιοπολικών αλληλεπιδράσεων, ΔE_{orb} ενώ σχεδόν σε όλα τα υπόλοιπα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ είναι σχεδόν ισοδύναμοι. Επίσης, για το clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ **3_Tl**, **9_Tl** και **10_Tl** ο όρος ΔE_{elstat} είναι κατά πολύ μικρότερος σε σχέση με τον όρο ΔE_{orb} και αυτό μπορεί να αποδοθεί στη μειωμένη τιμή αρνητικού ηλεκτροστατικού δυναμικού στα αντίστοιχα τριγωνικά clusters. Πράγματι, από το Σχήμα 3.14 (α) παρατηρούμε ότι το cluster **3** εμφανίζει πάνω από το κέντρο του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου μια πολύ μικρή μπλέ περιοχή, αρνητικού ηλεκτροστατικού δυναμικού, ενώ τα clusters **9** και **10** εμφανίζουν οπές στις μπλέ περιοχές πάνω από τον τριγωνικό μεταλλικό τους δακτύλιο. Έτσι, τόσο στο cluster **3** όσο και στα **9** και **10** οι τιμές αρνητικού ηλεκτροστατικού δυναμικού πάνω από την επιφάνεια του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου είναι μικρές με αποτέλεσμα να έχουμε και μικρές ηλεκτροστατικές έλξεις Coulomb με το κατιόν Tl^+ . Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι στα clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ η μόνη περίπτωση στην οποία ο όρος ΔE_{elstat} είναι μικρότερος σε σχέση με τον όρο ΔE_{orb} είναι αυτή του **1_Tl_1**. Για το cluster **3_Tl_3** για παράδειγμα ο όρος ΔE_{elstat} είναι μεγαλύτερος σε σχέση με τον όρο ΔE_{orb} σε αντίθεση με το αντίστοιχο cluster **3_Tl**. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με βάση το γεγονός ότι στο cluster **3_Tl_3** το Tl(I) αποκτά μεγαλύτερο θετικό φορτίο (περίπου 1.1) με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι ηλεκτροστατικές έλξεις Coulomb.

Στο Σχήμα 3.14 (β) δίνεται η γραφική παράσταση του MEP έναντι της κατακόρυφης απόστασης από το κέντρο του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου. Σημειώνουμε ότι αρνητικές τιμές MEP καθιστούν τα clusters π βάσεις, ενώ αντίθετα θετικές τιμές MEP τις καθιστούν π οξέα. Για παράδειγμα, το βενζόλιο, C_6H_6 , όπως και άλλα αρωματικά οργανικά μόρια είναι π βάσεις, ενώ το υπερφθοριωμένο βενζόλιο C_6F_6 είναι π οξύ. Από τις γραφικές παραστάσεις που φαίνονται στο Σχήμα 3.14 (β) προκύπτει ότι μόνον το cluster **1** εμφανίζει θετικές τιμές MEP που είναι πολύ μεγάλες στο κέντρο του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου και σε αποστάσεις έως περίπου 1.5 Å πάνω από αυτό, ενώ η καμπύλη συνεχίζει να εμφανίζει θετικές τιμές MEP και πάνω από τα 1.5 Å τείνοντας ασυμπτωτικά στο άπειρο. Δηλαδή, το cluster **1** αναμένεται να δρα ως π οξύ. Με βάση τις τιμές θετικού MEP από το κέντρο του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου του cluster **1** και για όλες τις αποστάσεις πάνω από αυτό μπορεί να εξηγηθεί και η μικρή σχετικά ηλεκτροστατική έλξη προς το κατιόν Tl(I) .

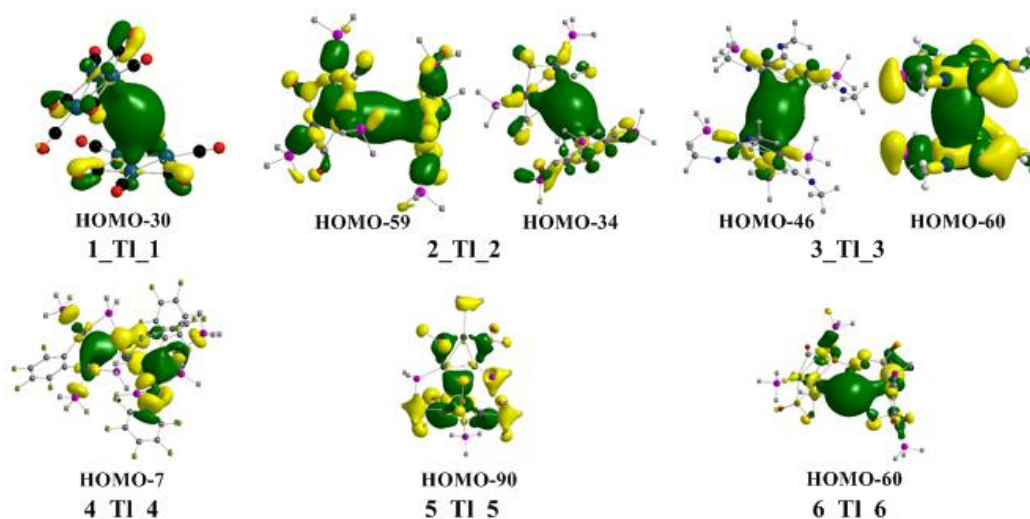
Οι γραφικές παραστάσεις του MEP έναντι της απόστασης r από το κέντρο του μεταλλικού δακτυλίου για όλα τα τριπυρηνικά clusters, πλην του **1**, δείχνουν ότι το ηλεκτροστατικό δυναμικό είναι θετικό έως περίπου 0.8 μέχρι τα 1.3 Å πάνω από το κέντρο του δακτυλίου τους. Από τις αποστάσεις αυτές και πάνω το MEP γίνεται αρνητικό και είναι ενδεικτικό ότι τα {3:3:3} τριπυρηνικά clusters του Pt(0) πρέπει να δρουν ως π βάσεις.

Στη συνέχεια θα εξετάσουμε τον ομοιοπολικό χαρακτήρα που εμφανίζουν εν μέρει οι αλληλεπιδράσεις Tl(I)⋯ ϵ -Pt₃ τόσο στα clusters [Pt₃(μ_2 -L)₃(L')₃(μ_3 -Tl)]⁺ όσο και στα clusters {[Pt₃(μ_2 -L)₃(L')₃]₂(μ_6 -Tl)]⁺. Στο Σχήμα 3.15 δίνονται τα δεσμικά MOs από τα οποία γίνεται φανερό ότι στα clusters [Pt₃(μ_2 -L)₃(L')₃(μ_3 -Tl)]⁺ AO του κατιόντος Tl(I) αλληλεπικαλύπτονται με MOs που εντοπίζονται στους τριγωνικούς μεταλλικούς δακτυλούς. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.15 το 6s AO του κατιόντος Tl(I) αλληλεπικαλύπτεται με τρία 5d AO καθένα από τα οποία εντοπίζεται σε ένα από τα τρία μεταλλικά κέντρα του λευκοχρύσου. Έτσι σε καθένα από τα clusters **1_Tl**, **2_Tl** και **4M_Tl** δημιουργούνται από δύο δεσμικά MOs που είναι γραμμικοί συνδυασμοί του 6s AO του Tl(I) με τα 5d AOs των τριών μεταλλικών κέντρων του Pt. Επομένως οι ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις στα clusters **1_Tl**, **2_Tl** και **4M_Tl** οφείλονται στην ύπαρξη των συγκεκριμένων δύο MOs. Από την άλλη μεριά, σε όλα τα υπόλοιπα clusters [Pt₃(μ_2 -L)₃(L')₃(μ_3 -Tl)]⁺, με εξαίρεση το **6_Tl**, οι ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις οφείλονται στην ύπαρξη ενός μόνον δεσμικού MO για το καθένα από αυτά, το οποίο προκύπτει και αυτό από το γραμμικό συνδυασμό του 6s AO του Tl(I) με τα 5d AOs των τριών μεταλλικών κέντρων του Pt. Τέλος, στο cluster **6_Tl**, οι ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις Tl(I)⋯ ϵ -Pt₃ οφείλονται στην ύπαρξη ενός πολύ μεγαλύτερου αριθμού δεσμικών MOs. Έτσι, με ματιά στο Σχήμα 3.15 βλέπουμε ότι υπάρχουν έξι συνολικά δεσμικά MOs στα οποία αποδίδονται οι ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του κατιόντος Tl(I) και των τριγωνικών μεταλλικών δακτυλίων του cluster **6_Tl**.



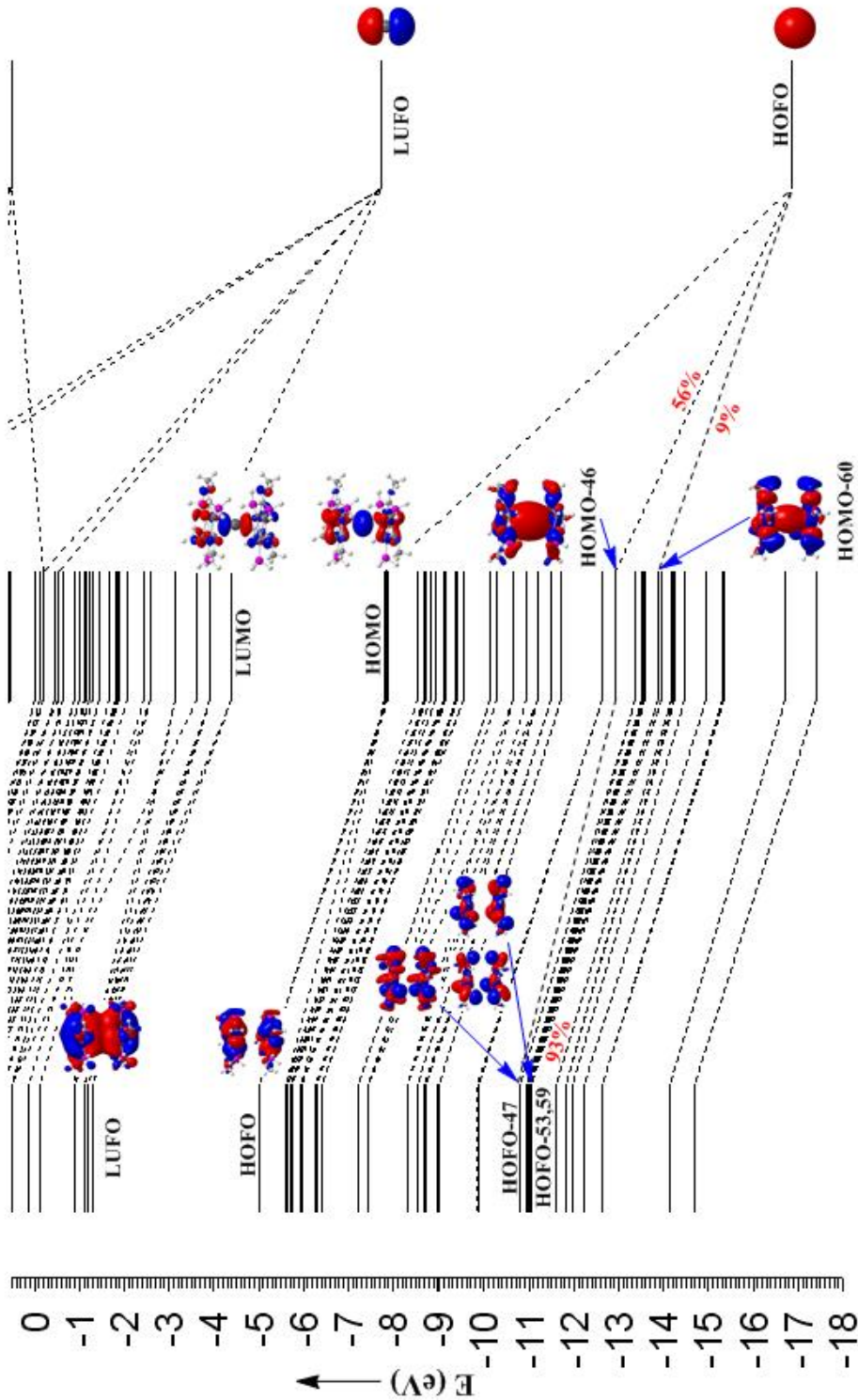
Σχήμα 3.15 Τρισδιάστατη επιφάνεια επιλεγμένων δεσμικών MOs που σχετίζονται με τις ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις $\text{Tl(I)} \cdots \text{Pt}_3$ στα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$.

Σε ότι αφορά στα clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$, βλέπουμε στο Σχήμα 3.16 ότι σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχουν δεσμικά μοριακά τροχιακά με τα οποία μπορούν να εξηγηθούν οι ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ του Tl(I) και των τριγωνικών μεταλλικών δακτυλίων. Σε όλες τις περιπτώσεις τα δεσμικά αυτά MOs προκύπτουν από αλληλεπικάλυψη του $6s$ ΑΟ του Tl(I) με τα $5d$ ΑΟ των μετάλλων.



Σχήμα 3.16 Τρισδιάστατη επιφάνεια επιλεγμένων δεσμικών MOs που σχετίζονται με τις ομοιοπολικές αλληλεπιδράσεις $\text{Tl(I)} \cdots \text{Pt}_3$ στα clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_2(\mu_6\text{-Tl})]\}^+$.

Στο Σχήμα 3.17 δίνεται ένα διάγραμμα αλληλεπίδρασης τροχιακών μεταξύ δύο θραυσμάτων (fragments), το frag1 που είναι ένα υποθετικό “υπερμόριο” του τύπου $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CNCH}_3)_3(\text{PH}_3)_3 \cdots \text{Pt}_3(\mu_2\text{-CNCH}_3)_3(\text{PH}_3)_3$ και το frag2 που είναι το Tl(I) . Τα δύο αυτά θραύσματα συμμετέχουν στις δύο αλληλεπιδράσεις του τύπου $\text{Tl(I)} \cdots \text{Pt}_3$ στο cluster “κλειστού προσώπου” $[(\mu_6\text{-Tl})\{\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CNMe})_3(\text{PH}_3)_3\}_2]^+$, **3**. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.17, το δεσμικό μοριακό τροχιακό HOMO-46 προκύπτει από την αλληλεπίδραση του $6s$ AO του κατιόντος Tl(I) (frag2) με ένα κατεχόμενο δεσμικό MO, απεντοπισμένο σε ολόκληρο τον τριγωνικό δακτύλιο, του υποθετικού “υπερμορίου” $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CNCH}_3)_3(\text{PH}_3)_3 \cdots \text{Pt}_3(\mu_2\text{-CNCH}_3)_3(\text{PH}_3)_3$. Σημειώνουμε ότι το $6s$ AO του Tl(I) αποτελεί το υψηλότερο κατεχόμενο τροχιακό του το οποίο συμβολίζεται ως HOFO (Highest Occupied Fragment Orbital), ενώ το δεσμικό MO του “υπερμορίου” $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CNCH}_3)_3(\text{PH}_3)_3 \cdots \text{Pt}_3(\mu_2\text{-CNCH}_3)_3(\text{PH}_3)_3$ που αλληλεπιδρά με το HOFO του Tl(I) είναι το HOFO-47. Το HOMO-46, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.17 σχηματίζεται με μεγαλύτερη συνεισφορά από το HOFO του Tl(I) (56%) και με μικρότερη συνεισφορά από το HOFO-47 του υποθετικού “υπερμορίου” $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CNCH}_3)_3(\text{PH}_3)_3 \cdots \text{Pt}_3(\mu_2\text{-CNCH}_3)_3(\text{PH}_3)_3$ (44%). Όπως όμως βλέπουμε στα Σχήματα 3.16 και 3.17, υπάρχει και ένα ακόμη δεσμικό μοριακό τροχιακό, το HOMO-60 που είναι παρόμοιο με το HOMO-46, και στο οποίο οφείλονται επίσης οι αλληλεπιδράσεις του τύπου $\text{Tl(I)} \cdots \text{Pt}_3$ στο cluster $[(\mu_6\text{-Tl})\{\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CNMe})_3(\text{PH}_3)_3\}_2]^+$, **3**. Το HOMO-60 προκύπτει σχεδόν εξολοκλήρου (93%) από δύο εκφυλισμένα μοριακά τροχιακά του υποθετικού “υπερμορίου” $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CNCH}_3)_3(\text{PH}_3)_3 \cdots \text{Pt}_3(\mu_2\text{-CNCH}_3)_3(\text{PH}_3)_3$ που είναι τα HOFO-53 και HOFO-59.



χήμα 4.17 Διάγραμμα αλληλεπίδρασης τροχιακών για το ανόργανο θαλλιοκένιο **3**, το οποίο σχηματίζεται με αλληλεπίδραση του υποθετικού περιμορίου' $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-CNCH}_3)_3(\text{PH}_3)_3 \cdots \text{Pt}_3(\mu_2\text{-CNCH}_3)_3(\text{PH}_3)_3$ (frag1) και του Pt(I) (frag2).

Τα δύο αυτά δεσμικά μοριακά τροχιακά απεντοπίζονται σε ολόκληρον τον τριγωνικό δακτύλιο και είναι σε θέση να αλληλεπικαλυφθούν με το HOMO του $Tl(I)$ με την ίδια φάση και να δώσουν το HOMO-60. Βέβαια το HOMO του $Tl(I)$ συμμετέχει στο γραμμικό συνδυασμό του HOMO-60 με πολύ μικρό ποσοστό, το οποίο φτάνει μόλις το 9%. Επομένως, το HOMO-60 προέρχεται κυρίως από το υποθετικό “υπερμόριο”, ενώ το HOMO-46 προκύπτει με σχεδόν ανάλογη συνεισφορά από τροχιακά και των δύο θραυσμάτων από τα οποία θεωρούμε ότι αποτελούν το cluster $[(\mu_6-Tl)\{Pt_3(\mu_2-CNMe)_3(PH_3)_3\}_2]^+$, **3**.

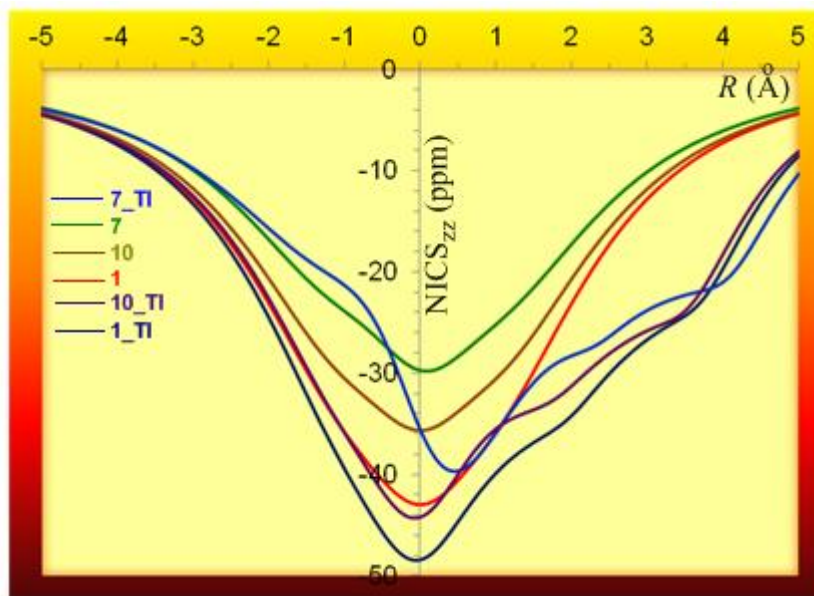
Τέλος, θα πρέπει να υπενθυμίσουμε στο σημείο αυτό ότι, με βάση τους υπολογισμούς EDA, προβλέπεται η ανάπτυξη και δυνάμεων διασποράς μεταξύ του “ενθυλακωμένου” κατιόντος $Tl(I)$ και των τριγωνικών μεταλλικών δακτυλίων στα clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)\}^+$. Βέβαια, οι αλληλεπιδράσεις αυτές, του τύπου van der Waals, υπολογίζεται ότι αποτελούν μικρό ποσοστό της συνολικής ενέργειας αλληλεπίδρασης $Tl(I) \cdots \omega-Pt_3$ και δεν αναμένεται να παίζουν κύριο ρόλο. Η εμφάνισή τους θα μπορούσε ενδεχομένως να αποδοθεί σε δυνάμεις van der Waals του τύπου ιόντος - επαγόμενου διπόλου, όπου πιθανώς το κατιόν Tl^+ πολώνει την απεντοπισμένη σε ολόκληρο τον τριγωνικό μεταλλικό δακτύλιο ηλεκτρονιακή πυκνότητα.

3.3. ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΑΠΟΚΡΙΣΗ (ΜΑΓΝΗΤΟΤΡΟΠΙΚΟΤΗΤΑ) ΤΩΝ ΤΡΙΓΩΝΙΚΩΝ CLUSTERS ΤΟΥ $Pt(0)$ ΚΑΙ ΤΩΝ CLUSTERS “ΑΝΟΙΧΤΟΥ ΜΕΤΩΠΟΥ” ΚΑΙ “ΚΛΕΙΣΤΟΥ ΜΕΤΩΠΟΥ” ΑΥΤΩΝ ΜΕ $Tl(I)$

3.3.1 Μαγνητική απόκριση των τριγωνικών clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$

Οι ιδιότητες μαγνητικής απόκρισης των τριγωνικών clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$ μελετήθηκαν με εφαρμογή του μαγνητικού κριτηρίου NICS. Το NICS όπως αναλύσαμε και στο Γενικό Μέρος είναι η αντίθετη τιμή του τελεστή μαγνητικής προστασίας σε διάφορα σημεία του χώρου, όπως για παράδειγμα στο κέντρο του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου, NICS(0). Υπενθυμίζουμε ότι, αρνητικές τιμές NICS είναι ενδεικτικές αρωματικότητας (διατροπικότητας με όρους μαγνητικής αρωματικότητας), ενώ αντίθετα θετικές τιμές υποδηλώνουν αντιαρωματικότητα (παρατροπικότητα με όρους μαγνητικής αντιαρωματικότητας). Ακόμη, ένας πολύ αποτελεσματικός τρόπος εκτίμησης της διατροπικότητας ή της παρατροπικότητας ενός συστήματος είναι με χρήση των καμπύλων σάρωσης NICS_{zz} (NICS_{zz}-scan curves), οι οποίες είναι γραφική παράσταση των αντίθετων τιμών της συνιστώσας του τελεστή μαγνητικής προστασίας στον άξονα των z, NICS_{zz} έναντι της απόστασης εικατέρωθεν από το κέντρο του μοριακού δακτυλίου.

Οι καμπύλες σάρωσης NICS_{zz} για επιλεγμένα (1, 7 και 10) τριγωνικά clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ δίνονται στο Σχήμα 4.18.



Σχήμα 4.18 Καμπύλες σάρωσης NICS_{zz} για επιλεγμένα τριγωνικά clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ και clusters “ανοιχτού μετώπου” $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$, που υπολογίστηκαν στο επίπεδο θεωρίας GIAO/B3LYP/Def2-TZVP.

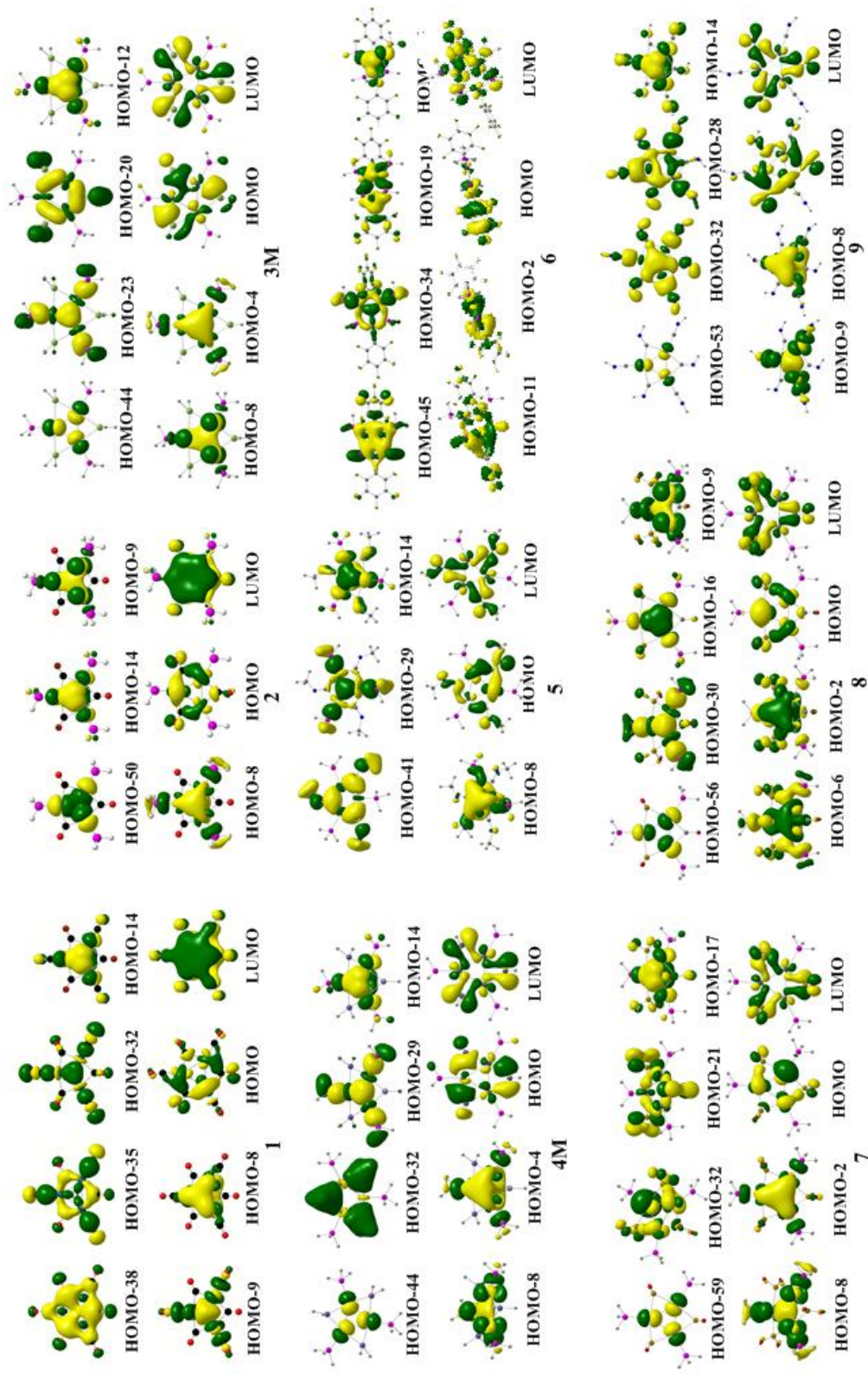
Ακόμη, στον Πίνακα 3.7 δίνονται οι τιμές NICS για συγκεκριμένα σημεία, όπως για το κέντρο του δακτυλίου των τριγωνικών clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$, NICS(0), 1 Å ακριβώς επάνω από αυτό, NICS(1) καθώς επίσης και οι αντίστοιχες τιμές της συνιστώσας τους στον άξονα των z, NICS_{zz}(0) και NICS_{zz}(1) που υπολογίστηκαν στο επίπεδο θεωρίας GIAO/B3LYP/Def2-TZVP.

Εξετάζοντας τόσο το Σχήμα 3.18 όσο και τα αποτελέσματα των τιμών NICS σε μεμονωμένα σημεία, γίνεται φανερό ότι τα περισσότερα από τα τριγωνικά clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ εμφανίζουν αρωματικότητα συγκρίσιμη με εκείνη του βενζολίου (με τιμές NICS που υπολογίζονται γύρω στα -30 ppm). Εξαιρέση αποτελούν τα clusters **3M**, **4** και **4M** τα οποία εμφανίζουν μικρές σχετικά τιμές NICS, με αποτέλεσμα να θεωρούνται οριακά ως ελάχιστα αρωματικά ή πρακτικά ως μη αρωματικά κυκλικά συστήματα. Οι καμπύλες σάρωσης NICS_{zz} είναι ενδεικτικές διπλής σ+π αρωματικότητας. Δηλαδή, με άλλα λόγια, η αρωματικότητα οφείλεται σε σ και π μοριακά τροχιακά που προκύπτουν από τη γραμμική και πλάγια αλληλεπικάλυψη διαφόρων d AO των τριών μεταλλικών κέντρων του Pt, ενώ παράλληλα είναι απεντοπισμένα σε όλη την έκταση των τριγωνικών μεταλλικών δακτυλίων. Τέτοιου είδους απεντοπισμένων MOs, τα οποία εμφανίζουν συνήθως αρωματικά οργανικά μόρια όπως το βενζόλιο, μπορούμε να διακρίνουμε και στα τριγωνικά clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$.

Πίνακας 3.7 Τιμές NICS (σε ppm) στο κέντρο του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου των τριγωνικών clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3$, NICS(0) και σε απόσταση 1 Å ακριβώς επάνω από αυτό, NICS(1), καθώς επίσης και οι αντίστοιχες τιμές της συνιστώσας τους στον άξονα των z, $\text{NICS}_{zz}(0)$ και $\text{NICS}_{zz}(1)$ που υπολογίστηκαν στο επίπεδο θεωρίας GIAO/B3LYP/Def2-TZVP.

Cluster	NICS(0)	NICS(1)	$\text{NICS}_{zz}(0)$	$\text{NICS}_{zz}(1)$
1	-41.6	-20.0	-42.9	-35.8
2	-33.0	-16.6	-32.6	-31.2
3	-33.6	-19.0	-14.9	-24.3
3M	-31.5	-15.0	-4.1	-14.5
4	-26.4	-11.7	-0.8	-13.9
4M	-28.9	-13.2	-2.7	-14.8
5	-30.4	-15.3	-19.6	-25.1
6	-33.2	-14.8	-21.2	-18.1
7	-32.5	-15.0	-29.7	-25.2
8	-33.3	-16.1	-31.4	-28.2
9	-41.9	-19.2	-39.7	-32.2
10	-41.1	-19.1	-35.6	-30.5

Στο Σχήμα 3.19 δίνονται τα απεντοπισμένα σ και π MOs για επιλεγμένα τριγωνικά clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3$ τα οποία είναι ενδεικτικά της αρωματικότητας. Πράγματι, για παράδειγμα, το HOMO-32 που εμφανίζει το cluster **1** σχηματίζεται από τη γραμμική αλληλεπικάλυψη τριών d ΑΟ καθένα από τα οποία ανήκει σε ένα από τα τρία μεταλλικά κέντρα του Pt. Το HOMO-32 είναι διάχυτο σε ολόκληρο τον τριγωνικό δακτύλιο και σε αυτό αποδίδεται, όπως έγινε και σε παλαιότερη μελέτη¹, η σ τύπου αρωματικότητα που επιδεικνύει το **1**. Ακόμη, τρία MOs που είναι τα HOMO-14, HOMO-9 και HOMO-8 σχηματίζονται με πλάγια αλληλεπικάλυψη ορισμένων d ΑΟ των τριών μεταλλικών κέντρων και είναι διάχυτα σε ολόκληρον τον τριγωνικό δακτύλιο. Στα τρία αυτά MOs μπορεί να



Σχήμα 3.19 Απεικονισμένα σ και π MOs επιλεγμένων τριγωνικών clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}^-)_3$.

αποδοθεί η αρωματικότητα π τύπου που εμφανίζει επίσης το cluster **1**. Ανάλογα απεντοπισμένα MOs μπορούμε να διακρίνουμε και για τα υπόλοιπα τριγωνικά clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3$ που δίνονται στο Σχήμα 3.19. Τέτοια, για παράδειγμα είναι τα HOMO-50, HOMO-14, HOMO-9 και HOMO-8 για το cluster **2**, τα HOMO-23, HOMO-12, HOMO-8 για το **3M**, τα HOMO-29, HOMO-14, HOMO-8 και HOMO-4 για το **4M**, τα HOMO-29, HOMO-14 και HOMO-8 για το **5**, ενώ ανάλογα MOs διακρίνονται στο Σχήμα 3.19 και για τα υπόλοιπα τριγωνικά clusters.

Στη συνέχεια θα εξετάσουμε τις ιδιότητες μαγνητικής απόκρισης των clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$. Με άλλα λόγια, θα εξετάσουμε ουσιαστικά την επίδραση του κατιόντος Tl(I) στις ιδιότητες μαγνητικής απόκρισης των τριγωνικών clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3$.

Οι καμπύλες σάρωσης NICS_{zz} για επιλεγμένα (**1_Tl**, **7_Tl** και **10_Tl**) clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ δίνονται στο Σχήμα 3.18. Ακόμη, στον Πίνακα 3.8 δίνονται οι τιμές NICS για συγκεκριμένα σημεία όπως για το κέντρο του δακτυλίου των adducts ‘ανοιχτού’ προσώπου, $\text{NICS}(0)$, 1 Å ακριβώς επάνω από αυτό, $\text{NICS}(1)$ καθώς επίσης και οι αντίστοιχες τιμές της συνιστώσας τους στον άξονα των z , $\text{NICS}_{zz}(0)$ και $\text{NICS}_{zz}(1)$ στο επίπεδο θεωρίας GIAO/B3LYP/Def2-TZVP.

Πίνακας 3.8 Τιμές NICS (σε ppm) στο κέντρο του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου των clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$, $\text{NICS}(0)$ και σε απόσταση 1 Å πάνω από αυτό, $\text{NICS}(1)$ καθώς επίσης και οι αντίστοιχες τιμές της συνιστώσας τους στον άξονα των z , $\text{NICS}_{zz}(0)$ και $\text{NICS}_{zz}(1)$ που υπολογίστηκαν στο επίπεδο θεωρίας GIAO/B3LYP/Def2-TZVP.

Cluster	NICS(0)	NICS(1)	$\text{NICS}_{zz}(0)$	$\text{NICS}_{zz}(1)$
1_Tl	-44.9	-21.4 (-21.7)	-48.5	-39.9 (-39.5)
2_Tl	-39.3	-19.0 (-19.5)	-41.7	-37.2 (-35.8)
3_Tl	-36.2	-19.4 (-19.1)	-18.4	-27.8 (-27.8)
3M_Tl	-30.3	-12.1 (-17.2)	-4.1	-13.0 (-20.1)
4_Tl	-31.4	-13.1 (-15.8)	-6.9	-15.8 (-20.3)
4M_Tl	-32.6	-12.4 (-16.7)	-6.4	-14.3 (-19.5)
5_Tl	-36.7	-17.0 (-18.3)	-30.5	-30.7 (-30.6)
6_Tl	-56.5	-46.5 (-47.8)	-35.7	-38.7 (1.7)
7_Tl	-33.4	-18.8 (-11.6)	-35.6	-35.9 (-21.3)
8_Tl	-34.8	-20.7(-14.1)	-37.5	-35.4 (-24.8)
9_Tl	-46.1	-20.5 (-21.5)	-47.1	-37.1 (-37.3)
10_Tl	-45.5	-20.0 (-21.6)	-44.2	-35.5 (-35.9)

^a Τα νούμερα σε παρένθεση αναφέρονται στα $\text{NICS}(-1)$ και $\text{NICS}_{zz}(-1)$ (αντίθετη προς το Tl(I) πλευρά του δακτυλίου).

Ο σχηματισμός των clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3(\mu_3\text{-Tl})]^+$ έχει ως αποτέλεσμα την ενίσχυση της αρωματικότητας των τριγωνικών μεταλλικών clusters του Pt, όπως αυτό συνάγεται από το Σχήμα 3.18 και τον Πίνακα 3.8. Η ενίσχυση αυτή της αρωματικότητας εμφανίζεται τόσο στην περιοχή μεταξύ του τριγωνικού δακτυλίου και του Tl(I), όσο και στην αντίθετη πλευρά καθώς επίσης και στο κέντρο του.

Σε ότι αφορά στην αρωματικότητα στο κέντρο του μεταλλικού τριγωνικού δακτυλίου εξετάζοντας τις τιμές NICS(0) αυτές είναι αυξημένες σε σχέση με εκείνες των αντίστοιχων τριγωνικών clusters κατά 3 έως και 70%. Η αύξηση των τιμών NICS(0) με την προσθήκη του Tl(I) ακολουθεί τη σειρά:

$$6 < 8 < 1 < 3 < 9 < 10 < 4\mathbf{M} < 2 < 4 < 5 < 6$$

δηλαδή είναι μικρότερη για το 7 (3%) και μέγιστη για το 6 (70%). Εξαιρέση αποτελεί μόνον το cluster **3M** για το οποίο παρατηρείται μείωση της τιμής NICS(0) της τάξεως του 4% κατά την προσθήκη του Tl(I).

Σχετικά με την αρωματικότητα σε σημείο 1 Å πάνω ακριβώς από το κέντρο του μεταλλικού δακτυλίου, όπως αυτή εκφράζεται με τις τιμές NICS(1), η αύξηση με την προσθήκη του Tl(I) κυμαίνεται από 2 έως 29%, ενώ για την περίπτωση του 6 φτάνει έως και 214%. Η αύξηση των τιμών NICS(1) ακολουθεί τη σειρά:

$$3 < 10 < 1 < 9 < 5 < 4 < 2 < 7 < 8 < 6$$

Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι για την περίπτωση του NICS(1) υπάρχουν δύο εξαιρέσεις όπου η προσθήκη Tl(I) έχει ως αποτέλεσμα τη μείωσή του. Οι εξαιρέσεις αυτές αφορούν τα clusters **3M** και **7** για τα οποία η προσθήκη Tl(I) προκαλεί μείωση του NICS(1) του τριγωνικού τους δακτυλίου κατά 19 και 6%, αντίστοιχα.

Εξετάζοντας στη συνέχεια τις τιμές της συνιστώσας του NICS(0) στον άξονα των z, $\text{NICS}_{zz}(0)$, παρατηρούμε ότι υπάρχει επίσης αύξησή τους εξαιτίας της προσθήκης Tl(I). Η αύξηση των τιμών $\text{NICS}_{zz}(0)$ ακολουθεί τη σειρά:

$$1 < 8 < 9 < 7 < 3 < 10 < 2 < 5 < 6 < 4\mathbf{M} < 4$$

Εξαιρέση και πάλι αποτελεί το cluster **3M** για το οποίο η τιμή $\text{NICS}_{zz}(0)$ παραμένει αμετάβλητη με την προσθήκη του Tl(I).

Τέλος, οι τιμές της συνιστώσας του NICS(1) στον άξονα των z, $\text{NICS}_{zz}(1)$, παρατηρούμε ότι αυξάνονται και αυτές από 11 έως και 114% με την αύξηση να ακολουθεί τη σειρά:

$$1 < 3 < 4 < 9 < 10 < 2 < 5 < 8 < 7 < 6$$

Για το cluster **6** παρατηρείται, όπως και για το NICS(1), μια τεράστια αύξηση που φτάνει το 114% με την προσθήκη του Tl(I). Και για το NICS_{zz}(1) υπάρχουν δύο εξαιρέσεις, τα clusters **3M** και **4M**, στα οποία η προσθήκη του Tl(I) οδηγεί σε μείωσή του κατά 10 και 3%, αντίστοιχα.

Στη συνέχεια θα εξετάσουμε την αρωματικότητα σε σημεία 1 Å κάτω ακριβώς από το κέντρο του μεταλλικού δακτυλίου και σε κατεύθυνση αντίθετη από εκείνη που βρίσκεται το Tl(I) (τιμές NICS(-1)). Η αύξηση των τιμών NICS(-1) με την προσθήκη του Tl(I) κυμαίνεται από 1 έως και 35%, ενώ στην περίπτωση του cluster **6** φτάνει το 223%. Το μέγεθος της αύξησης ακολουθεί τη σειρά:

$$3 < 1 < 9 < 10 < 3M < 2 < 5 < 4M < 4 < 6$$

Εξαιρέσεις αποτελούν τα clusters **7** και **8** στα οποία η προσθήκη του Tl(I) έχει αντίθετο αποτέλεσμα, δηλαδή προκαλείται μείωση των τιμών NICS(-1) κατά 23 και 12%, αντίστοιχα.

Οι τιμές της συνιστώσας του NICS(-1) στον άξονα των z, NICS_{zz}(-1), παρατηρούμε ότι αυξάνονται και αυτές με το μέγεθος της αύξησης να ακολουθεί τη σειρά:

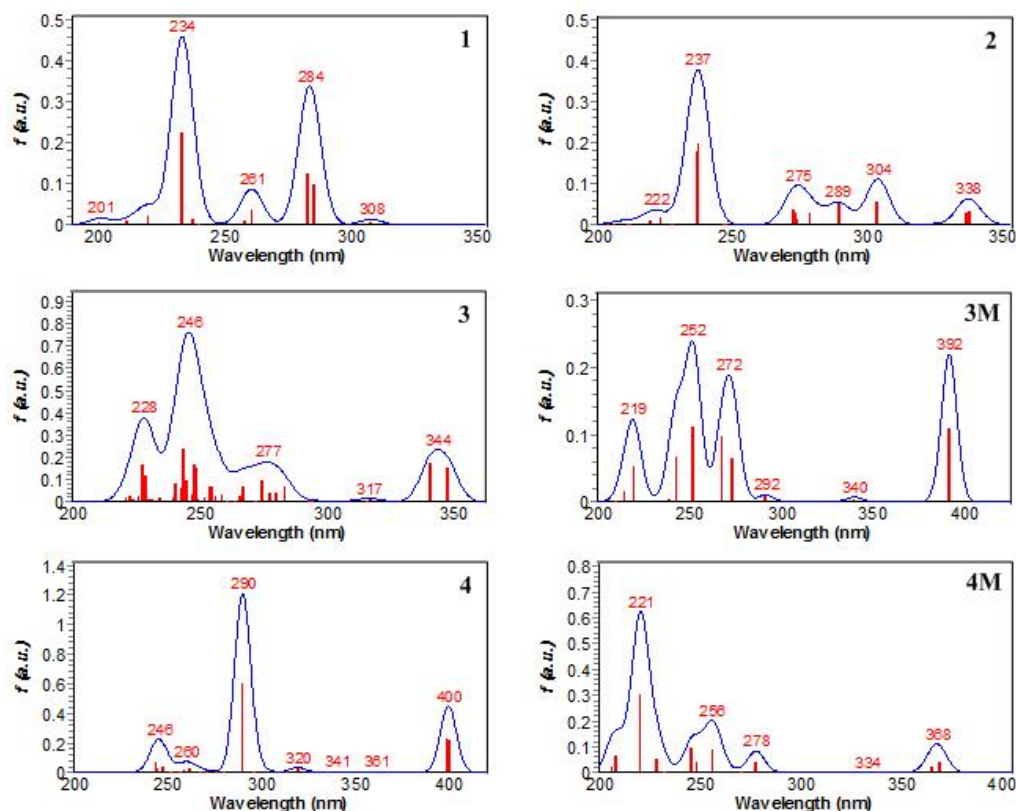
$$1 < 3 < 2 < 9 < 10 < 5 < 4M < 3M < 4$$

Εξαιρέση αποτελούν τα clusters **6**, **7** και **8**, στα οποία παρατηρείται μείωση του NICS_{zz}(-1) κατά την προσθήκη Tl(I). Μάλιστα, στην περίπτωση του cluster **6** η μείωση αυτή φτάνει το 109%.

3.4. ΦΩΤΟΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΤΡΙΓΩΝΙΚΩΝ CLUSTERS ΤΟΥ Pt(0) ΚΑΙ ΤΩΝ CLUSTERS “ΑΝΟΙΧΤΟΥ ΜΕΤΩΠΟΥ” ΚΑΙ “ΚΛΕΙΣΤΟΥ ΜΕΤΩΠΟΥ” ΑΥΤΩΝ ΜΕ Tl(I)

3.4.1 Φάσματα απορρόφησης UV-Vis των τριγωνικών clusters Pt₃(μ₂-L)₃(L')₃

Έχοντας υπόψη το μεγάλο αριθμό των ενώσεων συναρμογής των μεταβατικών μετάλλων που βρίσκουν εφαρμογή σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές, όπως είναι για παράδειγμα οι διόδους εκπομπής φωτός (OLED), τα φωτοβολταϊκά στοιχεία (Solar Cells) κ.λπ. μελετήσαμε επίσης τις φωτοφυσικές ιδιότητες των τριγωνικών clusters Pt₃(μ₂-L)₃(L')₃ και ειδικότερα, μεταξύ άλλων, τα ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης UV-Vis. Για το σκοπό αυτό έγιναν υπολογισμοί TD-DFT για τη θεμελιώδη κατάσταση, S₀ των τριγωνικών clusters. Τα προσομοιωμένα φάσματα των τριγωνικών clusters Pt₃(μ₂-L)₃(L')₃ δίνονται στα Σχήματα 3.20 και 3.21.

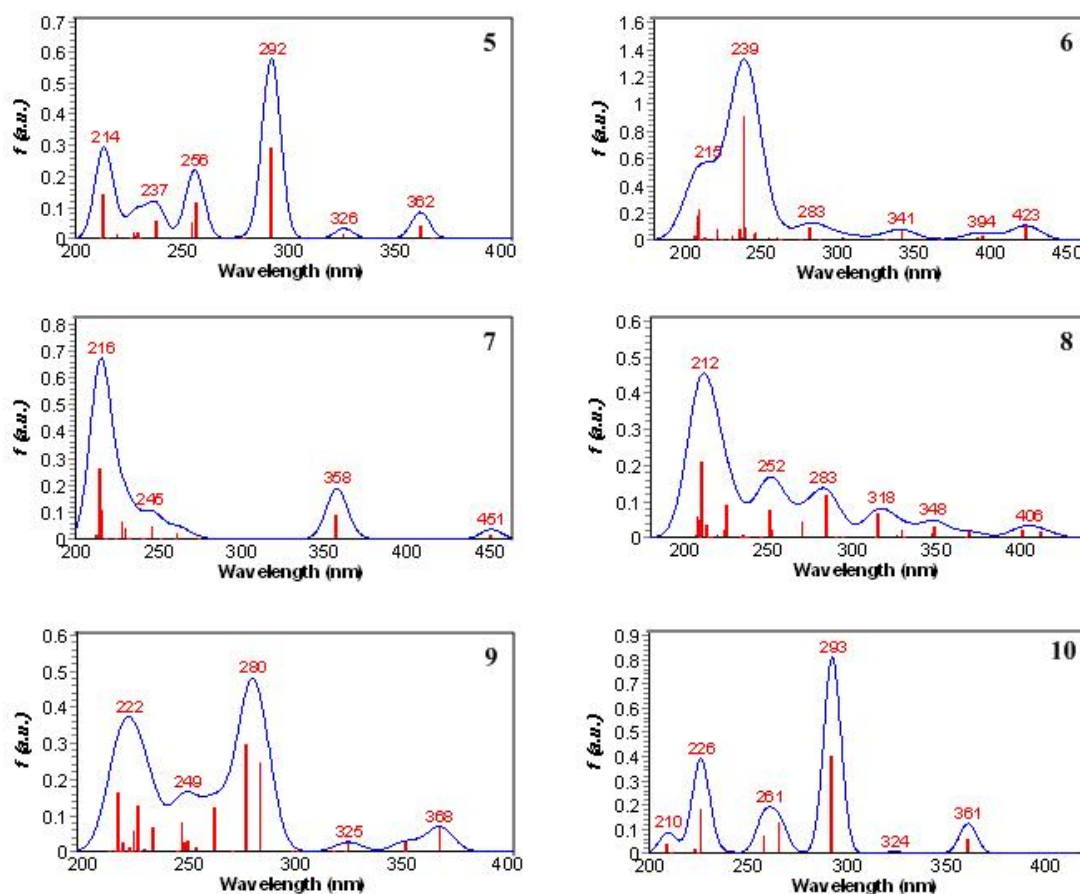


Σχήμα 3.20 Φάσματα UV-Vis των τριγωνικών clusters **1**, **2**, **3**, **3M**, **4** και **4M** που υπολογίστηκαν στο επίπεδο CAM-B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E).

Για λόγους συντομίας θα προχωρήσουμε στην ανάλυση των προσομοιωμένων φασμάτων UV-Vis μόνον επιλεγμένων τριγωνικών clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3$ και συγκεκριμένα των **1**, **7** και **10**.

Όπως φαίνεται από τα Σχήματα 3.20 και 3.21 όλα τα τριγωνικά clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3$ απορροφούν στο υπεριώδες. Συγκεκριμένα το cluster **1** εμφανίζει πέντε ταινίες απορρόφησης στην περιοχή από 200 έως 310 nm. Από τις πέντε αυτές ταινίες οι δύο είναι πολύ έντονες και εμφανίζονται στα 234 και 284 nm, μια είναι μέτριας έντασης και εμφανίζεται στα 261 nm, ενώ εμφανίζονται ακόμη και δύο πολύ ασθενείς κορυφές στα 201 και 308 nm.

Από τα αποτελέσματα των υπολογισμών TD-DFT που δίνονται στον Πίνακα 3.9 φαίνεται ότι η πλέον έντονη ταινία με μέγιστο στα 234 nm οφείλεται κυρίως σε μια διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση. Η μετάπτωση αυτή προκύπτει από ένα συνδυασμό διεγέρσεων ηλεκτρονίων που είναι οι $H_{-10,-11} \rightarrow L$, $H_{-2,-3} \rightarrow L+1$ και $H_{-1} \rightarrow L+1$. Η τρισδιάστατη απεικόνιση όλων των MOs που μετέχουν στις ηλεκτρονικές αυτές διεγέρσεις φαίνεται στο Σχήμα 3.22.



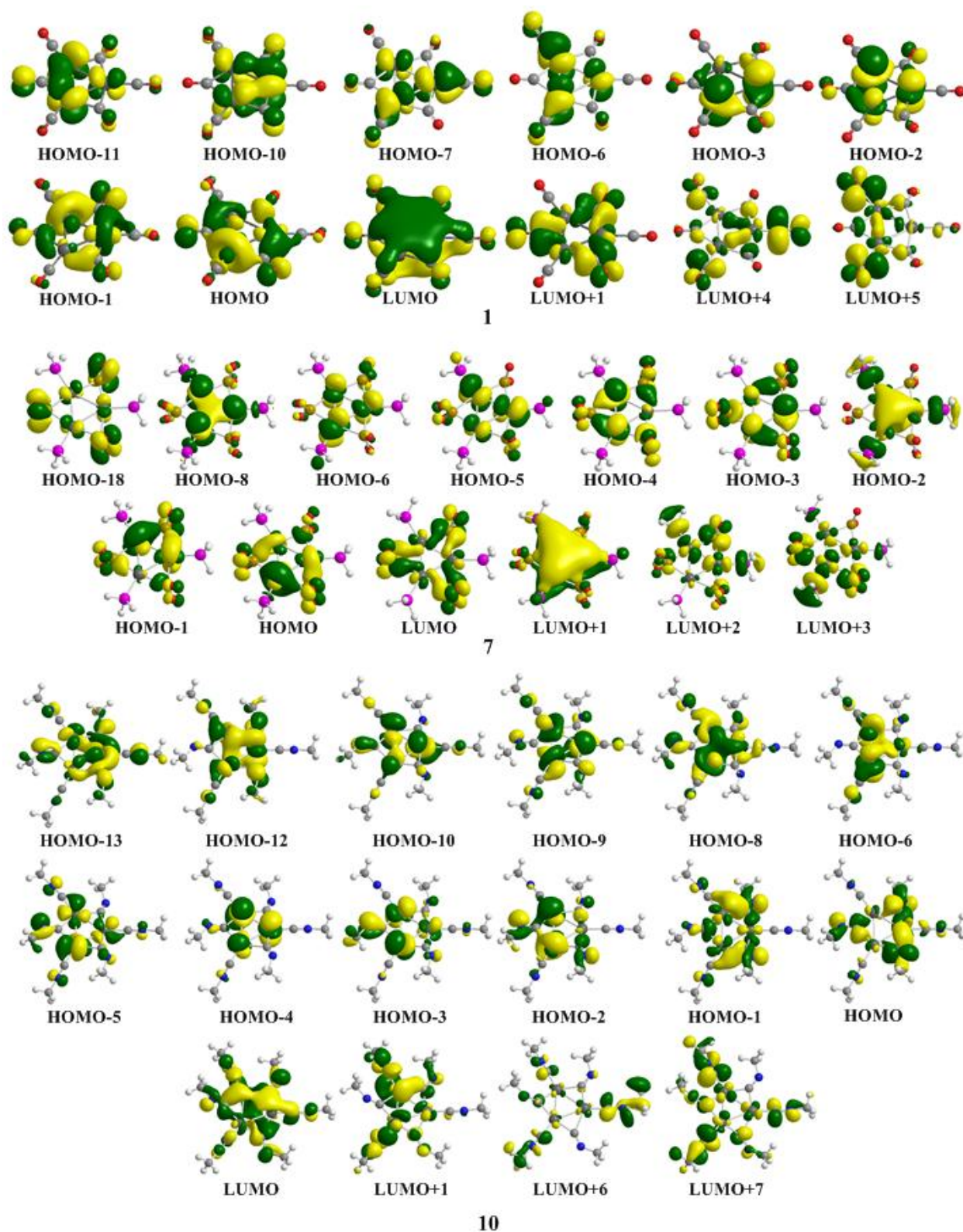
Σχήμα 3.21 Φάσματα UV-Vis των τριγωνικών clusters **5**, **6**, **7**, **8**, **9** και **10**, που υπολογίστηκαν στο επίπεδο CAM-B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E).

Τα κατεχόμενα MOs εντοπίζονται κυρίως στο μέταλλο και μόνον για τα HOMO-1 και HOMO παρατηρούμε μικρό εντοπισμό και σε άτομα των ligands. Σε ότι αφορά στο LUMO βλέπουμε ότι είναι ένα MO απεντοπισμένο σε ολόκληρο το cluster, ενώ τέλος το LUMO+1 εντοπίζεται μόνον στα ligands. Επομένως, η διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση στα 234 nm είναι σύνθετη και μπορεί να χαρακτηριστεί ως MC/MLCT/LC.

Η δεύτερη κατά σειρά πιο έντονη ταινία που εμφανίζει μέγιστο στα 284 nm οφείλεται κυρίως σε μια, επίσης, διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση που εμφανίζεται στα 283 nm (Πίνακας 3.9). Η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 283 nm προκύπτει από το γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-7,-6 \rightarrow L$, $H-2,-3 \rightarrow L+1$ και $H,-1 \rightarrow L+1$. Με βάση τα MOs που συμμετέχουν σε αυτές τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις μπορούμε να αποδώσουμε και την ταινία αυτή ως κυρίως του τύπου MC/MLCT/LC.

Πίνακας 3.9 Μέγιστα απορρόφησης, λ , ισχύς ταλαντωτή, f , και ηλεκτρονικές διεγέρσεις των ηλεκτρονικών φασμάτων UV-Vis των μεταλλικών clusters **1**, **7**, και **10**, που υπολογίστηκαν στο επίπεδο CAM-B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E).

Cluster	λ (nm)	f (a.u.)	Ηλεκτρονική Διέγερση
1	308	0.007	H-6 $\rightarrow$ L (57%), H $\rightarrow$ L+1 (23%)
	308	0.007	H-7 $\rightarrow$ L (57%), H-1 $\rightarrow$ L+1 (23%)
	283	0.126	H-6 $\rightarrow$ L (21%), H-3 $\rightarrow$ L+1 (28%), H $\rightarrow$ L+1 (30%)
	283	0.126	H-7 $\rightarrow$ L (21%), H-2 $\rightarrow$ L+1 (28%), H-1 $\rightarrow$ L+1 (30%)
	261	0.039	H-11 $\rightarrow$ L (29%), H-2 $\rightarrow$ L+1 (45%)
	261	0.039	H-10 $\rightarrow$ L (29%), H-3 $\rightarrow$ L+1 (45%)
	234	0.226	H-11 $\rightarrow$ L (24%), H-2 $\rightarrow$ L+1 (20%), H-1 $\rightarrow$ L+1 (17%)
	234	0.226	H-10 $\rightarrow$ L (24%), H-3 $\rightarrow$ L+1 (20%), H $\rightarrow$ L+1 (17%)
	201	0.008	H-3 $\rightarrow$ L+5 (11%), H-2 $\rightarrow$ L+4 (10%)
	201	0.008	H-3 $\rightarrow$ L+4 (11%), H-2 $\rightarrow$ L+5 (11%)
7	451	0.018	H-4 $\rightarrow$ L (19%), H-3 $\rightarrow$ L (11%), H-1 $\rightarrow$ L (66%)
	451	0.019	H-4 $\rightarrow$ L (11%), H-3 $\rightarrow$ L (19%), H $\rightarrow$ L (66%)
	358	0.094	H-4 $\rightarrow$ L (31%), H-3 $\rightarrow$ L (32%), H $\rightarrow$ L (27%)
	358	0.094	H-4 $\rightarrow$ L (32%), H-3 $\rightarrow$ L (30%), H-1 $\rightarrow$ L (27%)
	247	0.046	H-6 $\rightarrow$ L+1 (29%), H-5 $\rightarrow$ L+1 (41%)
	246	0.047	H-6 $\rightarrow$ L+1 (41%), H-5 $\rightarrow$ L+1 (31%)
	229	0.070	H-8 $\rightarrow$ L+1 (70%)
	216	0.112	H-18 $\rightarrow$ L (75%)
	215	0.265	H-2 $\rightarrow$ L+2 (11%), H-2 $\rightarrow$ L+3 (39%)
	215	0.268	H-2 $\rightarrow$ L+2 (39%), H-2 $\rightarrow$ L+3 (11%)
10	361	0.062	H-5 $\rightarrow$ L+1 (23%), H $\rightarrow$ L+1 (65%)
	361	0.062	H-6 $\rightarrow$ L+1 (23%), H-1 $\rightarrow$ L+1 (65%)
	324	0.0034	H-5 $\rightarrow$ L+1 (61%), H-3 $\rightarrow$ L (25%)
	324	0.0034	H-6 $\rightarrow$ L+1 (61%), H-4 $\rightarrow$ L (25%)
	293	0.405	H-5 $\rightarrow$ L+1 (10%), H-3 $\rightarrow$ L (55%), H $\rightarrow$ L+1 (14%)
	293	0.405	H-6 $\rightarrow$ L+1 (10%), H-4 $\rightarrow$ L (55%), H-1 $\rightarrow$ L+1 (14%)
	266	0.127	H-9 $\rightarrow$ L (45%), H-8 $\rightarrow$ L (41%)
	258	0.076	H-10 $\rightarrow$ L (62%)
	227	0.182	H-12 $\rightarrow$ L+1 (74%)
	227	0.182	H-13 $\rightarrow$ L+1 (74%)
	209	0.037	H-2 $\rightarrow$ L+6 (11%)
	209	0.037	H-2 $\rightarrow$ L+7 (11%)



Σχήμα 4.22 Τρισδιάστατη απεικόνιση των MOs των clusters **1**, **7** και **10** που συμμετέχουν στις ηλεκτρονικές διεγέρσεις στα προσομοιωμένα ηλεκτρονικά φάσματά τους.

Η μέτριας έντασης ταινία με μέγιστο στα 261 nm οφείλεται σε διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική διεγερση που εμφανίζεται στα 261 nm και προκύπτει από τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις $H-11,-10 \rightarrow L$ και $H-2,-3 \rightarrow L+1$. Έχοντας υπόψη τα σχήματα των MOs που συμμετέχουν σε αυτές τις διεγέρσεις μπορούμε να αποδώσουμε την ταινία ως MC/MLCT/LC.

Τέλος, θα κάνουμε την ανάλυση των δύο εξαιρετικά ασθενών ταινιών που εμφανίζει το προσομοιωμένο φάσμα UV-Vis του **1** με μέγιστα στα 201 και 308 nm, που είναι απαγορευμένες και εμφανίζουν πολύ μικρή ισχύ ταλαντωτή, f , ίση με 0.008 και 0.007 a.u., αντίστοιχα. Η υψηλότερης ενέργειας ταινία στα 201 nm προκύπτει από διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση που οφείλεται σε γραμμικό συνδυασμό των διεγέρσεων $H-3,-2 \rightarrow L+4,+5$. Επομένως, η ταινία αυτή στα 201 nm μπορεί να χαρακτηριστεί ως MLCT/LC δεδομένου ότι τα HOMO-3 και HOMO-2 είναι εντοπισμένα στα μέταλλα, ενώ τα LUMO+4 και LUMO+5 είναι εντοπισμένα τόσο στα μέταλλα όσο και στα ligands.

Η δεύτερη εξαιρετικά ασθενής ταινία που εμφανίζει και την χαμηλότερη ενέργεια στα 308 nm οφείλεται σε μια διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση. Η ηλεκτρονική αυτή μετάπτωση προκύπτει από τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις $H-6,-7 \rightarrow L$, $H-1 \rightarrow L+1$ και $H \rightarrow L+1$. Εξετάζοντας το Σχήμα 3.22 βλέπουμε ότι τα HOMO-6 και HOMO-7 είναι εντοπισμένα στα μέταλλα, ενώ, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τα LUMO και LUMO+1 είναι εντοπισμένα κυρίως στα ligands και πολύ λιγότερο στα μέταλλα. Επομένως, η ασθενής ταινία στα 308 nm έχει χαρακτήρα κυρίως MLCT και δευτερευόντως MC.

Στη συνέχεια θα αναλυθεί το προσομοιωμένο φάσμα του cluster **7**. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.21, το ηλεκτρονικό φάσμα του cluster **7** εμφανίζει τρεις ταινίες και έναν ώμο (shoulder). Η πιο έντονη ταινία είναι και η υψηλότερης ενέργειας με μέγιστο στα 216 nm. Η ταινία αυτή προκύπτει κυρίως από μια ομάδα τριών ηλεκτρονικών μεταπτώσεων: Η πλέον έντονη από αυτές είναι διπλά εκφυλισμένη και εμφανίζεται στα 215 nm, μια λιγότερο έντονη στα 216 nm καθώς επίσης και μια σχετικά ασθενής στα 229 nm. Η διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση στα 215 nm οφείλεται σε γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-2 \rightarrow L+2$ και $H-2 \rightarrow L+3$, ενώ οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις στα 216 και 229 nm οφείλονται στους γραμμικούς συνδυασμούς των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-18 \rightarrow L$ και $H-8 \rightarrow L+1$ αντίστοιχα (Πίνακας 3.9).

Όπως βλέπουμε στο Σχήμα 3.22, το HOMO-2 του **7** είναι ένα MO απεντοπισμένο σε ολόκληρο τον μεταλλικό τριγωνικό δακτύλιο, ενώ εντοπίζεται ακόμη και στα άτομα δότες P των τερματικών ligands των φωσφινών. Το HOMO-8, που συμμετέχει επίσης στις ηλεκτρονικές διεγέρσεις είναι και αυτό, όπως και το HOMO-2, απεντοπισμένο σε ολόκληρο τον μεταλλικό

τριγωνικό δακτύλιο με τη διαφορά ότι δεν εντοπίζεται σε ligands, αλλά σχεδόν αποκλειστικά μόνο στα άτομα Pt (συγκεκριμένα είναι γραμμικός συνδυασμός των $5d_z$ ΑΟ των τριών μεταλλικών κέντρων λευκοχρύσου). Τέλος, το τρίτο κατεχόμενο MO που συμμετέχει στις ηλεκτρονικές διεγέρσεις, το HOMO-18, εντοπίζεται κυρίως στα γεφυρωτικά ligands και λιγότερο στα άτομα των μετάλλων.

Σε ότι αφορά στα μη κατεχόμενα MOs που συμμετέχουν στις ηλεκτρονικές διεγέρσεις, το LUMO εντοπίζεται τόσο στα ligands όσο και στα μέταλλα, το LUMO+1 είναι απεντοπισμένο σε ολόκληρο το μόριο, ενώ τα εκφυλισμένα LUMO+2 και LUMO+3 είναι επίσης εντοπισμένα και στα ligands αλλά και στα μέταλλα.

Επομένως, η διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση στα 215 nm είναι του σύνθετου τύπου MLCT/LC/IL/MC. Οι άλλες δύο ηλεκτρονικές μεταπτώσεις στα 216 και 229 nm, έχοντας υπόψη τα σχήματα των συμμετεχόντων MOs, είναι του τύπου MLCT/LC/MC. Άρα, συνολικά η ταινία με μέγιστο στα 216 περίπου, μπορεί να χαρακτηριστεί ως MLCT/LC/IL/MC.

Ο ώμος (αλλαγή κλίσης) που εμφανίζεται στα 245 nm οφείλεται κυρίως σε δύο ηλεκτρονικές μεταπτώσεις στα 247 και 246 nm. Και οι δύο αυτές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις προκύπτουν από το γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-6 \rightarrow L+1$ και $H-5 \rightarrow L+1$. Τα HOMO-6 και HOMO-5 εντοπίζονται στα μέταλλα, ενώ το LUMO+1, όπως αναφέραμε παραπάνω, είναι απεντοπισμένο σε όλο το μόριο. Συνεπώς, οι δύο ηλεκτρονικές μεταπτώσεις στα 246 και 247 nm και κατ' επέκταση ο ώμος με μέγιστο στα 245 nm περίπου μπορούν να χαρακτηριστούν ως MLCT/MC.

Η δεύτερη υψηλότερης ενέργειας ταινία στα 358 nm, που εμφανίζει το ηλεκτρονικό φάσμα του **7**, είναι κατά πολύ ασθενέστερη σε σχέση με την υψηλότερης ενέργειας ταινία στα 216 nm. Η ταινία στα 358 nm οφείλεται σε μια διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση στα 358 nm που προκύπτει από συνδυασμό των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων $H-1,-3,-4 \rightarrow L$ και λαμβάνοντας υπόψη τα σχήματα των MOs που συμμετέχουν, μπορεί να αποδοθεί ως MLCT/MC.

Τέλος, το προσομοιωμένο ηλεκτρονικό φάσμα του cluster **7** εμφανίζει μια εξαιρετικά ασθενή ταινία με μέγιστο περίπου στα 451 nm που έχει και τη χαμηλότερη ενέργεια. Η ταινία αυτή οφείλεται σε μια διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση στα 451 nm η οποία, όπως και οι μεταπτώσεις στα 358 nm, προκύπτει από το γραμμικό συνδυασμό $H-1,-3,-4 \rightarrow L$. Επομένως, και η ταινία στα 451 nm μπορεί να χαρακτηριστεί ως MLCT/MC.

Σε ότι αφορά στο ηλεκτρονικό φάσμα του cluster **10**, βλέπουμε στο Σχήμα 3.21 ότι εμφανίζει έξι συνολικά ταινίες. Από αυτές, η μία είναι πολύ έντονη με μέγιστο περίπου στα 293 nm, τρεις είναι μέτριας έντασης με μέγιστα στα 226, 261 και 361 nm και δύο πολύ ασθενείς με

μέγιστα στα 210 και 324 nm. Η πολύ ισχυρή ταινία στα 293 nm προέρχεται κυρίως από μία διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση με ίδιο μέγιστο. Η ηλεκτρονική αυτή μετάπτωση οφείλεται σε γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-6,-5 \rightarrow L+1$, $H-1,H \rightarrow L+1$ και $H-3,-4 \rightarrow L$. Εξετάζοντας το Σχήμα 3.22 βλέπουμε ότι τα κατεχόμενα MOs HOMO-6, HOMO-5, HOMO-4 και HOMO-3 εντοπίζονται στα μεταλλικά κέντρα του τριγωνικού δακτυλίου, το HOMO-1 εντοπίζεται κυρίως στα γεφυρωτικά ligands και λιγότερο στα άτομα Pt, ενώ τέλος, το HOMO εντοπίζεται σχεδόν αποκλειστικά στα γεφυρωτικά ligands. Από την άλλη μεριά, τα μη κατεχόμενα MOs που συμμετέχουν σε αυτές τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις, δηλαδή τα LUMO και LUMO+1 εντοπίζονται κυρίως στα μέταλλα του Pt, καθώς επίσης και στα γεφυρωτικά ligands. Επομένως, η ισχυρή ταινία στα 293 nm μπορεί να χαρακτηριστεί ως MLCT/MC/IL.

Μεταξύ των ταινιών μέτριας έντασης, η υψηλότερης ενέργειας ταινία με μέγιστο στα 226 nm προκύπτει κυρίως από μια διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση στα 227 nm. Η μετάπτωση αυτή οφείλεται στις ηλεκτρονικές διεγέρσεις $HOMO-13 \rightarrow L$ και $HOMO-12 \rightarrow L$. Τα κατεχόμενα MOs, HOMO-13 και HOMO-12 εντοπίζονται κυρίως στα μεταλλικά κέντρα Pt και στα γεφυρωτικά ligands (Σχήμα 3.22). Δεδομένου ότι, όπως αναφέραμε και παραπάνω, το LUMO εντοπίζεται κυρίως στα μέταλλα του Pt καθώς επίσης και στα γεφυρωτικά ligands, μπορούμε να αποδώσουμε την ταινία στα 226 nm ως MLCT/MC/IL.

Η μέτριας έντασης ταινία με μέγιστο στα 261 nm προέρχεται κυρίως από δύο ηλεκτρονικές μεταπτώσεις στα 258 και 266 nm. Η πρώτη οφείλεται κυρίως στην ηλεκτρονική διέγερση $HOMO-10 \rightarrow L$ και η δεύτερη σε γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $HOMO-9 \rightarrow L$ και $HOMO-8 \rightarrow L$. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το HOMO-10 εντοπίζεται στα μέταλλα του Pt, ενώ από το Σχήμα 3.22 βλέπουμε ότι το ίδιο ισχύει και για άλλα δύο κατεχόμενα MOs που συμμετέχουν σε αυτές τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις, δηλαδή τα HOMO-9 και HOMO-8. Επομένως, εφόσον το LUMO εντοπίζεται κυρίως στα μέταλλα και λιγότερο στα ligands, η ταινία στα 261 nm μπορεί να χαρακτηριστεί ως MLCT/MC.

Μεταξύ των ταινιών μέτριας έντασης, η χαμηλότερης ενέργειας ταινία με μέγιστο στα 361 nm προκύπτει κυρίως από μια διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση στα 361 nm η οποία οφείλεται σε γραμμικούς συνδυασμούς των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $HOMO-6,-5 \rightarrow L+1$ και $HOMO,-1 \rightarrow L+1$. Λαμβάνοντας υπόψη τα σχήματα των κατεχόμενων και μη κατεχόμενων MOs που συμμετέχουν σ' αυτές τις διεγέρσεις μπορούμε να χαρακτηρίσουμε την ταινία στα 361 nm ως MLCT/LL'CT.

Τέλος, θα αναλύσουμε τις πλέον ασθενείς ταινίες με μέγιστα στα 210 και 324 nm. Η υψηλότερης ενέργειας από αυτές, στα 210 nm, προκύπτει από μια διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση στα 209 nm που οφείλεται στις ηλεκτρονικές διεγέρσεις $H-2 \rightarrow L+6$ και $H-2 \rightarrow L+7$. Το HOMO-2 εντοπίζεται κυρίως σε δύο από τα τρία μεταλλικά κέντρα Pt και δευτερευόντως στα γεφυρωτικά ligands. Τα LUMO+6 και LUMO+7 εντοπίζονται κυρίως στα τερματικά ligands (Σχήμα 3.22). Άρα η ταινία στα 210 nm χαρακτηρίζεται ως MLCT/LL'CT. Η δεύτερη πολύ ασθενής ταινία στα 324 nm, που είναι και η ταινία με τη χαμηλότερη ενέργεια, προκύπτει από διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση στα 324 nm που οφείλεται σε γραμμικό συνδυασμό των διεγέρσεων $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3 H-6,-5 \rightarrow L+1$ και $H-4,-3 \rightarrow L$ και η ταινία χαρακτηρίζεται ως MLCT/LL'CT.

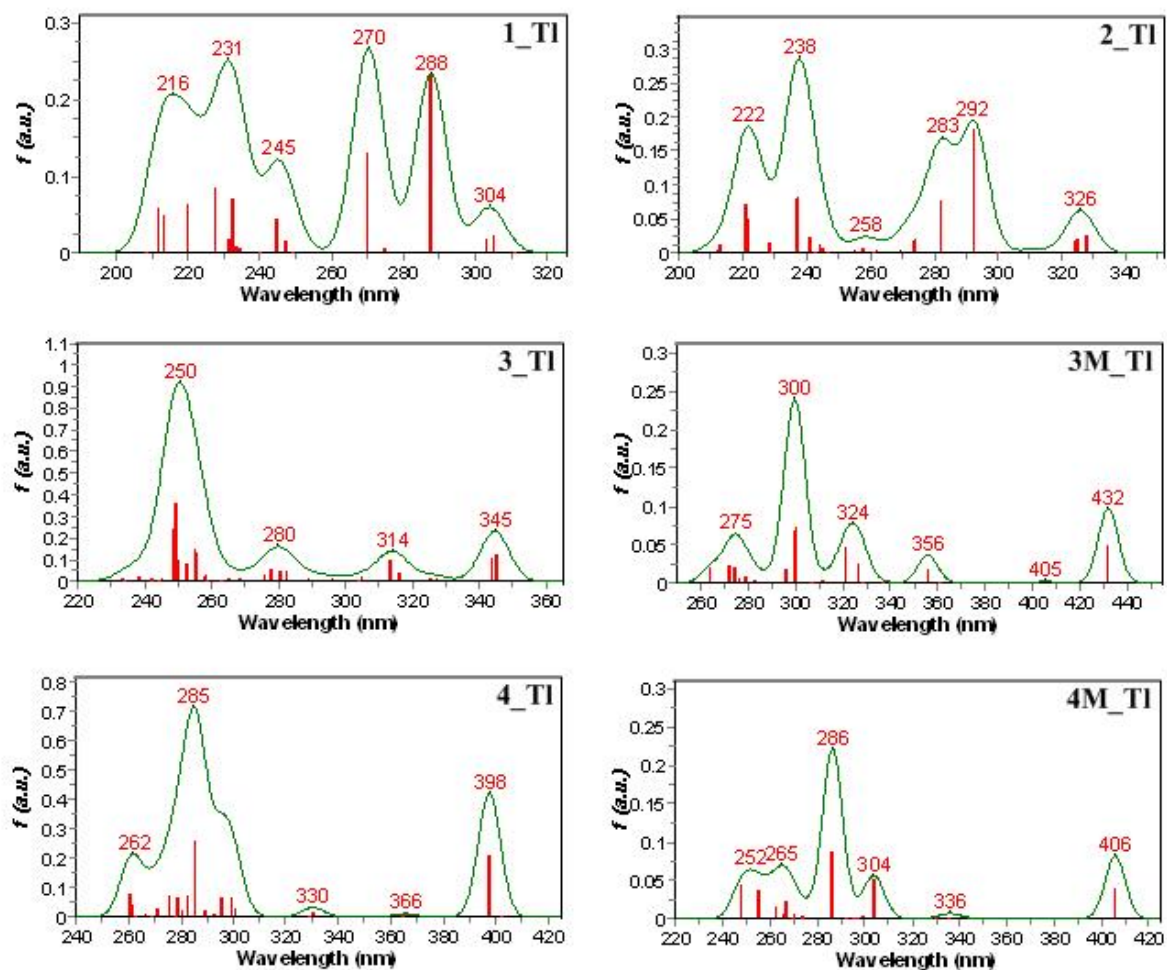
3.4.2 Φάσματα απορρόφησης UV-Vis των clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)^+$

Στα Σχήματα 3.23 και 3.24 δίνονται τα προσομοιωμένα ηλεκτρονικά φάσματα των adducts clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)^+$ που υπολογίστηκαν στην αέρια φάση στο επίπεδο CAM-B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E).

Όπως και για τα τριγωνικά clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$, έτσι και για τα clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)^+$ θα περιοριστούμε στην ανάλυση των ηλεκτρονικών φασμάτων επιλεγμένων μόνον ενώσεων. Συγκεκριμένα θα αναλύσουμε εκτενώς τα ηλεκτρονικά φάσματα των clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)^+$ αντίστοιχων προς τα τριγωνικά clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$, δηλαδή των **1_Tl**, **7_Tl** και **10_Tl**, έτσι ώστε να γίνει και η σχετική σύγκριση.

Καταρχήν, με μια πρώτη ματιά στα Σχήματα 3.23 και 3.24 γίνεται φανερό ότι η πλειονότητα των clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)^+$ εμφανίζουν ταινίες απορρόφησης στο υπεριώδες εκτός από ορισμένες εξαιρέσεις που εμφανίζουν επιπλέον μια ταινία απορρόφησης πέραν των 400 nm δηλαδή στο ορατό. Οι εξαιρέσεις αυτές είναι τα clusters **3M_Tl**, **4M_Tl**, **6_Tl**, **7_Tl** και **8_Tl**.

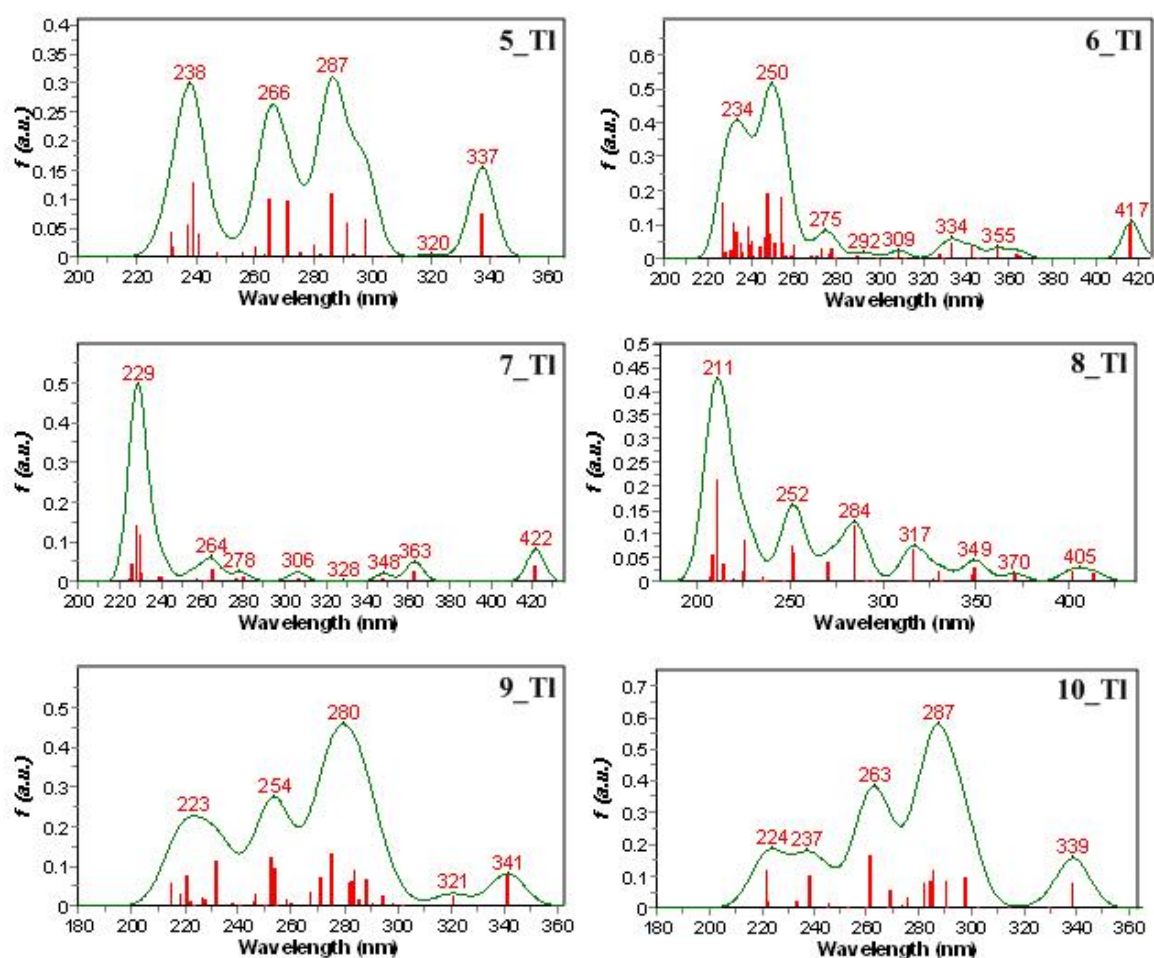
Θα αναλύσουμε αρχικά εκτενώς το προσομοιωμένο ηλεκτρονικό φάσμα του cluster **1_Tl**. Όπως βλέπουμε στο Σχήμα 3.23, το **1_Tl** εμφανίζει ταινίες απορρόφησης αποκλειστικά στο υπεριώδες, μεταξύ 200 και 320 nm. Συνολικά, το προσομοιωμένο ηλεκτρονικό φάσμα του **1_Tl** εμφανίζει έξι ταινίες, από τις οποίες οι τέσσερις πολύ έντονες, μια μέτριας έντασης και μια σχετικά ασθενούς έντασης.



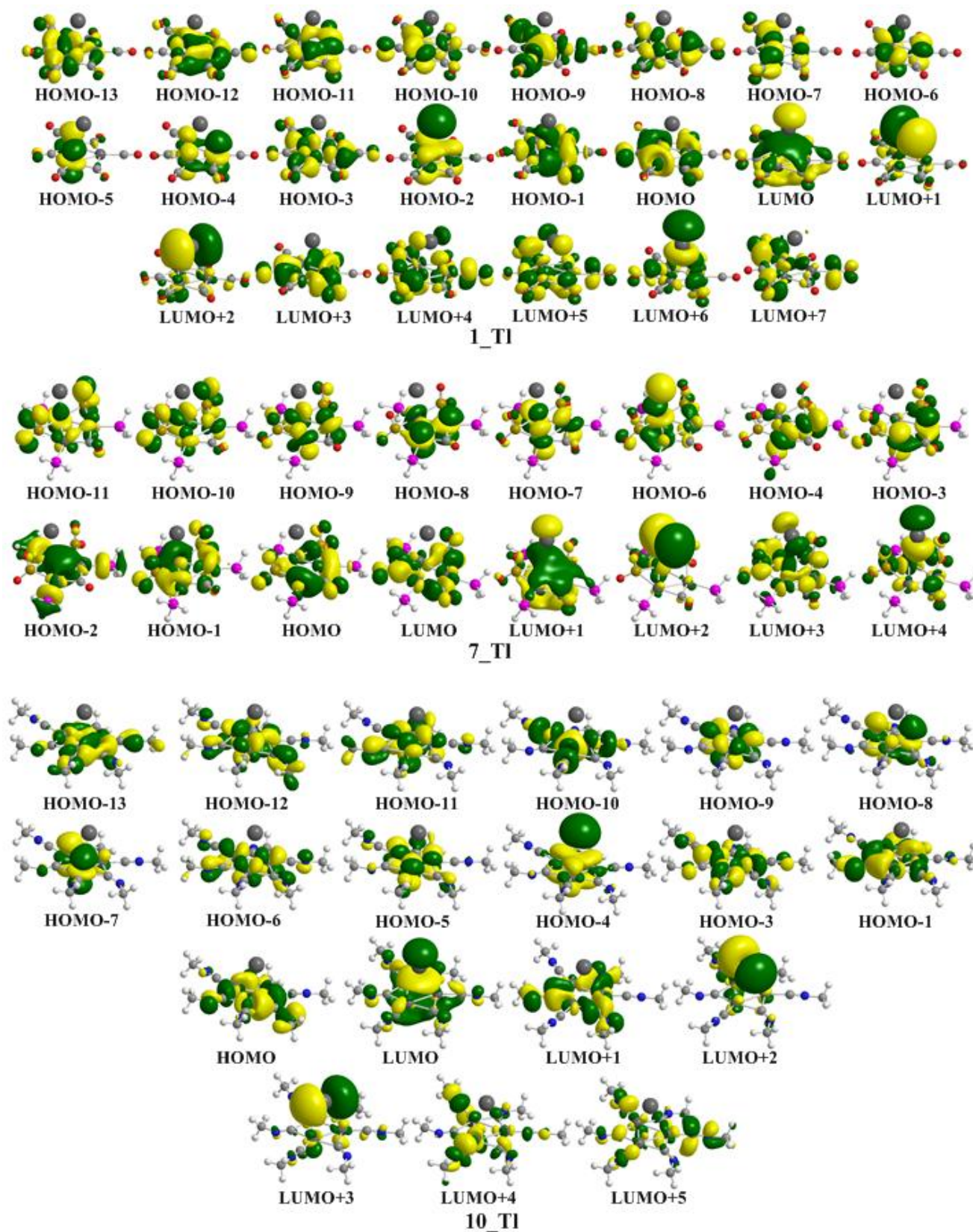
Σχήμα 3.23 Φάσματα UV-Vis των clusters **1_Tl**, **2_Tl**, **3_Tl**, **3M_Tl**, **4_Tl** και **4M_Tl**, που υπολογίστηκαν στο επίπεδο CAM-B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E).

Η υψηλότερης ενέργειας έντονη ταινία, με μέγιστο περίπου στα 216 nm, προκύπτει από μια ομάδα τριών ηλεκτρονικών μεταπτώσεων με μέγιστα που κυμαίνονται στην περιοχή 200 έως 220 nm. Η εντονότερη από αυτές εμφανίζει μέγιστο στα 220 nm και είναι διπλά εκφυλισμένη, οφειλόμενη σε γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-11, -10 \rightarrow L$, $H-9 \rightarrow L+1, +2$ και $H-1, H \rightarrow L+6$ (Πίνακας 3.10). Η επόμενη πιο έντονη ηλεκτρονική μετάπτωση της ομάδας αυτής, εμφανίζει μέγιστο στα 212 nm και οφείλεται σε γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-14 \rightarrow L$, $H-1 \rightarrow L+5$, και $H \rightarrow L+4$. Τέλος, η ασθενέστερη, μεταξύ των τριών, ηλεκτρονική μετάπτωση εμφανίζει μέγιστο στα 213 nm, είναι διπλά εκφυλισμένη και οφείλεται σε συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-12, -13 \rightarrow L$ και $H-9 \rightarrow L+1, +2$, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 3.10. Εξετάζοντας τα σχήματα των MOs που συμμετέχουν στις ηλεκτρονικές αυτές διεγέρσεις, είναι φανερό ότι τα HOMO και HOMO-1 εντοπίζονται κυρίως στα μέταλλα και δευτερευόντως στα γεφυρωτικά ligands, ενώ το ίδιο ισχύει

και για τα υπόλοιπα κατεχόμενα MOs που συμμετέχουν σ' αυτές τις διεγέρσεις, δηλαδή τα HOMO-9, HOMO-10, HOMO-11, HOMO-12, HOMO-13 και HOMO-14. Από τα μη κατεχόμενα MOs που συμμετέχουν σ' αυτές τις διεγέρσεις, τα LUMO, LUMO+1 και LUMO+6 εντοπίζονται κυρίως στο κατιόν Tl(I), ενώ τα LUMO+4 και LUMO+5 εντοπίζονται κυρίως σε ligands του μεταλλικού cluster και λιγότερο στο Tl(I). Γίνεται έτσι αντιληπτό ότι η ταινία με μέγιστο στα 216 nm εμφανίζει ένα σύνθετο χαρακτήρα και μπορεί να αποδοθεί ως κυρίως MM'CT με μεταφορά φορτίου από τα μέταλλα προς το Tl(I) και δευτερευόντως ως MC και LC, όπου ουσιαστικά κατά τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις έχουμε ανακατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας στο μεταλλικό cluster.



Σχήμα 3.24 Φάσματα UV-Vis των clusters 5_Tl, 6_Tl, 7_Tl, 8_Tl, 9_Tl και 10_Tl, που υπολογίστηκαν στο επίπεδο CAM-B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E).



Σχήμα 3.25 Τρισδιάστατη απεικόνιση των MOs των clusters **1_Tl**, **7_Tl** και **10_Tl** που συμμετέχουν στις ηλεκτρονικές διεγέρσεις στα προσομοιωμένα ηλεκτρονικά φάσματά τους.

Πίνακας 3.10 Μέγιστα απορρόφησης, λ , ισχύς ταλαντωτή, f , και διεγέρσεις των φασμάτων UV-Vis των **1_Tl**, **7_Tl**, και **10_Tl**, που υπολογίστηκαν στο επίπεδο CAM-B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) $\cup$ 6-31G(d,p)(E).^a

Cluster	λ (nm)	f (a.u.)	Ηλεκτρονική Διέγερση
1_Tl	305	0.022	H-9 $\rightarrow$ L (11%), H-2 $\rightarrow$ L (35%), H-1 $\rightarrow$ L+1 (25%), H $\rightarrow$ L+2 (25%)
	303	0.019	H-8 $\rightarrow$ L (75%), H $\rightarrow$ L+3 (13%) [H-7 $\rightarrow$ L (75%), H-1 $\rightarrow$ L+3 (13%)]
	288	0.232	H-9 $\rightarrow$ L (23%), H-2 $\rightarrow$ L (55%)
	270	0.131	H-10 $\rightarrow$ L (24%), H-8 $\rightarrow$ L (11%), H $\rightarrow$ L+3 (47%)
	270	0.131	H-11 $\rightarrow$ L (24%), H-7 $\rightarrow$ L (11%), H-1 $\rightarrow$ L+3 (47%)
	248	0.015	H-13 $\rightarrow$ L (17%), H-10 $\rightarrow$ L (14%), H-3 $\rightarrow$ L+2 (29%)
	248	0.016	H-12 $\rightarrow$ L (17%), H-11 $\rightarrow$ L (14%), H-3 $\rightarrow$ L+1 (29%)
	245	0.046	H-5 $\rightarrow$ L+3 (18%), H-2 $\rightarrow$ L+1 (58%) [H-4 $\rightarrow$ L+3 (18%), H-2 $\rightarrow$ L+2 (58%)]
	233	0.072	H-8 $\rightarrow$ L+3 (12%), H-6 $\rightarrow$ L+1 (11%), H-4 $\rightarrow$ L+3 (37%)
	233	0.072	H-7 $\rightarrow$ L+3 (12%), H-6 $\rightarrow$ L+2 (11%), H-5 $\rightarrow$ L+3 (37%)
	228	0.085	H-6 $\rightarrow$ L+3 (10%), H-5 $\rightarrow$ L+2 (35%), H-4 $\rightarrow$ L+1 (35%)
	220	0.064	H-11 $\rightarrow$ L (15%), H-9 $\rightarrow$ L+2 (14%), H $\rightarrow$ L+6 (10%)
	220	0.064	H-10 $\rightarrow$ L (15%), H-9 $\rightarrow$ L+1 (14%), H-1 $\rightarrow$ L+6 (10%)
	213	0.050	H-12 $\rightarrow$ L (16%), H-9 $\rightarrow$ L+2 (34%) [H-13 $\rightarrow$ L (16%), H-9 $\rightarrow$ L+1 (34%)]
	212	0.059	H-14 $\rightarrow$ L (27%), H-1 $\rightarrow$ L+5 (20%), H $\rightarrow$ L+4 (20%)
7_Tl	422	0.040	H-4 $\rightarrow$ L (15%), H-1 $\rightarrow$ L (12%), H $\rightarrow$ L (66%)
	422	0.040	H-3 $\rightarrow$ L (15%), H-1 $\rightarrow$ L (66%), H $\rightarrow$ L (12%)
	363	0.025	H-3 $\rightarrow$ L (74%) [H-4 $\rightarrow$ L (74%)]
	348	0.010	H-7 $\rightarrow$ L (74%), H-6 $\rightarrow$ L (11%) [H-7 $\rightarrow$ L (11%), H-6 $\rightarrow$ L (74%)]
	328	0.003	H-9 $\rightarrow$ L (94%)
	307	0.010	H-11 $\rightarrow$ L (63%), H $\rightarrow$ L+1 (17%) [H-10 $\rightarrow$ L (63%), H-1 $\rightarrow$ L+1 (17%)]
	280	0.012	H-2 $\rightarrow$ L+1 (10%), H-1 $\rightarrow$ L+3 (14%), H $\rightarrow$ L+2 (14%)
	277	0.007	H $\rightarrow$ L+1 (11%) [H-1 $\rightarrow$ L+1 (11%)]
	265	0.032	H-2 $\rightarrow$ L+1 (68%)
	231	0.024	H-6 $\rightarrow$ L+4 (20%), H-4 $\rightarrow$ L+4 (12%) [H-7 $\rightarrow$ L+4 (20%), H-3 $\rightarrow$ L+4 (12%)]
10_Tl	230	0.121	H-8 $\rightarrow$ L+1 (44%)
	228	0.145	H-2 $\rightarrow$ L+2 (21%), H-2 $\rightarrow$ L+3 (29%) [H-2 $\rightarrow$ L+2 (29%), H-2 $\rightarrow$ L+3 (21%)]
	339	0.078	H-4 $\rightarrow$ L (16%), H $\rightarrow$ L+1 (62%) [H-5 $\rightarrow$ L (16%), H-1 $\rightarrow$ L+1 (62%)]
	298	0.098	H-7 $\rightarrow$ L (15%), H-6 $\rightarrow$ L (27%), H-4 $\rightarrow$ L (27%)
	298	0.098	H-7 $\rightarrow$ L (27%), H-6 $\rightarrow$ L (15%), H-5 $\rightarrow$ L (27%)
	286	0.119	H-7 $\rightarrow$ L (20%), H-5 $\rightarrow$ L (12%), H-4 $\rightarrow$ L+1 (41%)
	286	0.119	H-6 $\rightarrow$ L (20%), H-5 $\rightarrow$ L+1 (41%), H-4 $\rightarrow$ L (12%)
	284	0.085	H-8 $\rightarrow$ L+1 (12%), H-3 $\rightarrow$ L (34%), H-3 $\rightarrow$ L+1 (43%)
	282	0.082	H-3 $\rightarrow$ L (30%), H-3 $\rightarrow$ L+1 (51%)
	269	0.059	H-9 $\rightarrow$ L (83%)
	262	0.166	H-6 $\rightarrow$ L+1 (13%), H-3 $\rightarrow$ L+2 (37%) [H-7 $\rightarrow$ L+1 (13%), H-3 $\rightarrow$ L+3 (37%)]
	246	0.015	H-11 $\rightarrow$ L (13%), H-10 $\rightarrow$ L (10%), H-7 $\rightarrow$ L+3 (12%), H-6 $\rightarrow$ L+2 (13%)
	246	0.015	H-11 $\rightarrow$ L (10%), H-10 $\rightarrow$ L (13%), H-7 $\rightarrow$ L+2 (13%), H-6 $\rightarrow$ L+3 (13%)
	238	0.106	H-7 $\rightarrow$ L+2 (33%), H-6 $\rightarrow$ L+3 (33%)
	234	0.021	H-12 $\rightarrow$ L (42%), H-9 $\rightarrow$ L+2 (12%)
	233	0.021	H-13 $\rightarrow$ L (42%), H-9 $\rightarrow$ L+3 (12%)
	222	0.121	H-11 $\rightarrow$ L+3 (14%), H-10 $\rightarrow$ L+2 (13%), H-1 $\rightarrow$ L+4 (11%), H $\rightarrow$ L+5 (11%)

Η αμέσως επόμενη υψηλότερης ενέργειας έντονη ταινία εμφανίζει μέγιστο περίπου στα 231 nm και προκύπτει από μια ακόμη μεγαλύτερη ομάδα ηλεκτρονικών μεταπτώσεων με μέγιστα στην περιοχή από 225 έως 240 nm περίπου. Από αυτή την σχετικά μεγάλη ομάδα ηλεκτρονικών μεταπτώσεων εκείνες που συνεισφέρουν ουσιαστικά στην εμφάνιση της ταινίας στα 231 nm είναι δύο: Μια διπλά εκφυλισμένη στα 233 nm καθώς και μια στα 228 nm που είναι και η πλέον έντονη από όλες τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις της ομάδας αυτής. Στη συνέχεια θα αναλύσουμε μόνον τις δύο αυτές έντονες ηλεκτρονικές μεταπτώσεις. Έτσι, η διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση στα 233 nm οφείλεται σε συνδυασμούς των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-4,-5,-7,-8 \rightarrow L+3$ και $H-6 \rightarrow L+1,+2$. Η πιο έντονη ηλεκτρονική μετάπτωση στα 228 nm οφείλεται στο συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-6 \rightarrow L+3$, $H-5 \rightarrow L+2$ και $H-4 \rightarrow L+1$. Μια εξέταση του Σχήματος 3.25 μας δείχνει ότι όλα τα κατεχόμενα MOs που συμμετέχουν σ' αυτές τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις εντοπίζονται κυρίως στα άτομα Pt του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου. Από την άλλη μεριά, από τα μη κατεχόμενα MOs που συμμετέχουν σ' αυτές τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις τα LUMO+1 και LUMO+2 εντοπίζονται κυρίως στο κατιόν Tl(I), ενώ το LUMO+3 εντοπίζεται κυρίως στα μεταλλικά κέντρα του λευκοχρύσου. Άρα, κατά τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις και κατ' επέκταση στις αντίστοιχες ηλεκτρονικές μεταπτώσεις στις οποίες οφείλεται η ταινία με μέγιστο στα 231 nm, έχουμε μεταφορά ηλεκτρονικής πυκνότητας από τα μεταλλικά κέντρα του Pt προς το Tl(I) και παράλληλα ανακατανομή της στο μεταλλικό cluster. Επομένως, η ταινία στα 231 nm έχει χαρακτήρα κυρίως MM'CT και δευτερευόντως MC.

Το προσομοιωμένο φάσμα UV-Vis του **1_Tl** εμφανίζει ακόμη και μια μέτριας έντασης ταινία με μέγιστο περίπου στα 245 nm. Η ταινία περιλαμβάνει δύο διπλά εκφυλισμένες ηλεκτρονικές μεταπτώσεις με μέγιστα στα 245 και 248 nm. Η πρώτη, που είναι και η ισχυρότερη, οφείλεται σε συνδυασμούς των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-4,-5 \rightarrow L+3$ και $H-2 \rightarrow L+1,+2$. Η λιγότερη έντονη, στα 248 nm, προκύπτει από συνδυασμούς των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-10,-11,-12,-13 \rightarrow L$ και $H-3 \rightarrow L+1,+2$. Όπως αναφέραμε και παραπάνω, τα HOMO-4 και HOMO-5 εντοπίζονται στα μεταλλικά κέντρα Pt, ενώ το ίδιο ισχύει και για όλα τα υπόλοιπα κατεχόμενα MOs που συμμετέχουν στις ηλεκτρονικές διεγέρσεις της μετάπτωσης στα 248 nm. Τέλος, το HOMO-2 που συμμετέχει στην μετάπτωση στα 245 nm, εντοπίζεται τόσο στο Tl(I) όσο και στα μεταλλικά κέντρα Pt. Από την άλλη μεριά, τα μη κατεχόμενα MOs LUMO+1, LUMO+2, όπως περιγράψαμε και προηγούμενα, εντοπίζονται κυρίως στο Tl(I), ενώ το LUMO είναι επιπλέον απεντοπισμένο και στα ligands του μεταλλικού cluster και τέλος το LUMO+3 εντοπίζεται αποκλειστικά στα μεταλλικά κέντρα Pt και τα γεφυρωτικά ligands του τριγωνικού μεταλλικού

δακτυλίου. Επομένως οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις και κατά συνέπεια η ταινία στα 245 nm που προκύπτει από αυτές εμφανίζουν χαρακτήρα κυρίως MM'CT/MC.

Η εντονότερη ταινία που παρατηρείται στο προσομοιωμένο ηλεκτρονικό φάσμα του **1_Tl** εμφανίζει μέγιστο περίπου στα 270 nm και προκύπτει από μια διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση με μέγιστο επίσης στα 270 nm. Η ηλεκτρονική αυτή μετάπτωση οφείλεται σε συνδυασμούς των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-7,-8,-10,-11 \rightarrow L$ και $H,-1 \rightarrow L+3$. Τα κατεχόμενα MOs που συμμετέχουν σ' αυτές τις διεγέρσεις εντοπίζονται στο μεταλλικό cluster και το ίδιο ισχύει και για το μη κατεχόμενο LUMO+3, ενώ το LUMO είναι αποεντοπισμένο στα ligands του cluster και στο Tl(I). Άρα, η εντονότερη ταινία του φάσματος απορρόφησης του **1_Tl** εμφανίζει ένα πολύ σύνθετο χαρακτήρα του τύπου MM'CT/MLCT/MC/LC.

Η πλέον έντονη ηλεκτρονική μετάπτωση εμφανίζει μέγιστο στα 288 nm και από αυτή σχηματίζεται η ταινία με ίδιο περίπου μέγιστο. Η πλέον έντονη ηλεκτρονική μετάπτωση στα 288 nm οφείλεται στο συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-9 \rightarrow L$ και $H-2 \rightarrow L$. Με βάση τα σχήματα των MOs που συμμετέχουν, η ηλεκτρονική μετάπτωση και κατά συνέπεια και η ταινία στα 288 nm μπορεί να αποδοθεί ως MLCT/MC.

Τέλος, η πλέον ασθενής και χαμηλότερης ενέργειας ταινία με μέγιστο περίπου στα 304 nm προκύπτει από δύο ηλεκτρονικές μεταπτώσεις με μέγιστα στα 303 και 305 nm. Η πρώτη από αυτές οφείλεται στο γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-7,-8 \rightarrow L$ και $H-1,H \rightarrow L+3$, ενώ η δεύτερη στο συνδυασμό $H-2,-9 \rightarrow L$, $H-1 \rightarrow L+1$ και $H \rightarrow L+2$. Οι δύο αυτές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις και κατά συνέπεια η ταινία στα 304 nm μπορούν να αποδοθούν ως MLCT/MC/MM'CT.

Στη συνέχεια θα γίνει εκτενής ανάλυση του προσομοιωμένου φάσματος απορρόφησης του cluster **7_Tl**. Από το Σχήμα 3.24 προκύπτει ότι το προσομοιωμένο φάσμα απορρόφησης του συγκεκριμένου cluster ανήκει στις εξαιρέσεις εμφανίζοντας ταινία απορρόφησης και στο ορατό, δηλαδή πέραν των 400 nm. Με μια πρώτη ματιά γίνεται φανερό ότι το φάσμα απορρόφησης του **7_Tl** εμφανίζει βασικά μια πολύ έντονη ταινία με μέγιστο περίπου στα 229 nm, ενώ όλες οι υπόλοιπες, συνολικά έξι ταινίες απορρόφησης που εμφανίζει στο υπεριώδες, είναι πολύ ασθενείς. Τέλος, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, εμφανίζεται και μια σχετικά ασθενής ταινία στο ορατό με μέγιστο περίπου στα 422 nm.

Η πολύ έντονη ταινία στα 229 nm, η οποία είναι και η ταινία με τη χαμηλότερη ενέργεια στο φάσμα απορρόφησης του **7_Tl**, περιλαμβάνει όλες τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που εμφανίζονται μεταξύ 210 και 250 nm. Οι κυριότερες από αυτές, τις οποίες και θα αναλύσουμε, είναι τρεις: Μια με μέγιστο στα 230 nm και δύο διπλά εκφυλισμένες με μέγιστα στα 228 και 231

nm. Η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 230 nm οφείλεται κυρίως στην ηλεκτρονική διέγερση $H-8 \rightarrow L+1$. Η διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση στα 228 nm οφείλεται σε γραμμικούς συνδυασμούς των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-2 \rightarrow L+2,+3$. Η διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση στα 231 nm οφείλεται σε γραμμικούς συνδυασμούς των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-3,-4,-6,-7 \rightarrow L+4$. Το HOMO-2 του **7-Tl**, είναι απεντοπισμένο σε όλον τον τριγωνικό μεταλλικό δακτύλιο, ενώ εμφανίζει εντοπισμό και στα τερματικά ligands. Τα HOMO-3, HOMO-4 και HOMO-6 προκύπτουν βασικά από αλληλεπιδράση των *d* ΑΟ των μεταλλικών κέντρων του Pt, ενώ το HOMO-6 εντοπίζεται επιπλέον και στο Tl(I). Από τα μη κατεχόμενα MOs που συμμετέχουν στις ηλεκτρονικές διεγέρσεις, το LUMO+1 είναι απεντοπισμένο στα ligands του μεταλλικού cluster καθώς επίσης και στο Tl(I), το LUMO+2 εντοπίζεται κυρίως στο Tl(I), ενώ τα LUMO+3 και LUMO+4 εντοπίζονται τόσο στο Tl(I) όσο και στο μεταλλικό cluster. Επομένως η ταινία στα 229 nm εμφανίζει σύνθετο χαρακτήρα του τύπου MLCT/MC/MM'CT.

Ακολουθώντας, αναλύονται οι ασθενείς ταινίες που εμφανίζει το φάσμα απορρόφησης του **7-Tl**. Η υψηλότερης ενέργειας από αυτές με μέγιστο στα 264 nm περιλαμβάνει μια ομάδα πολύ ασθενών ηλεκτρονικών μεταπτώσεων στην περιοχή 250 έως 270 nm. Η πλέον έντονη από αυτές έχει μέγιστο στα 265 nm και οφείλεται στην ηλεκτρονική διέγερση $H-2 \rightarrow L+1$. Είναι επομένως, σύμφωνα και με την ανάλυση των συμμετεχόντων MOs που έγινε παραπάνω, μια ταινία με χαρακτήρα MLCT/IL/MM'CT. Η αμέσως επόμενη, ως προς την ενέργεια ταινία, εμφανίζεται περίπου στα 278 nm και περιλαμβάνει μια εξαιρετικά ασθενή, διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση με μέγιστο στα 277 nm και μια σχετικά εντονότερη ηλεκτρονική μετάπτωση με μέγιστο στα 280 nm. Η τελευταία οφείλεται στο γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-2 \rightarrow L+1$, $H-1 \rightarrow L+3$ και $H \rightarrow L+2$, ενώ η ασθενέστερη στα 277 nm οφείλεται στις διεγέρσεις $H \rightarrow L+1$ και $H-1 \rightarrow L+1$. Λαμβάνοντας υπόψη τα σχήματα των MOs που συμμετέχουν σε αυτές τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις, συμπεραίνουμε ότι η ταινία στα 278 nm είναι του σύνθετου τύπου MLCT/IL/MM'CT. Ακολουθεί ενεργειακά μια πολύ ασθενής ταινία στα 306 nm που οφείλεται σε μια διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση με μέγιστο στα 307 nm που προκύπτει από τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις $H-10,-11 \rightarrow L$ και $H,-1 \rightarrow L+1$. Η ταινία αυτή αποδίδεται ως MLCT/IL/MM'CT. Στη συνέχεια υπάρχει η απαγορευμένη ταινία στα 328 nm που οφείλεται σε ηλεκτρονική μετάπτωση με το ίδιο μέγιστο και προκύπτει από την ηλεκτρονική διέγερση $H-9 \rightarrow L$ με χαρακτήρα MC. Η επόμενη ταινία στα 348 nm οφείλεται σε διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση με το ίδιο μέγιστο που οφείλεται στις ηλεκτρονικές διεγέρσεις $H-6,-7 \rightarrow L$ και μπορεί να χαρακτηριστεί ως του τύπου MLCT/MC/MM'CT. Τέλος,

η ταινία με τη χαμηλότερη ενέργεια στο υπεριώδες εμφανίζει μέγιστο στα 363 nm και προκύπτει από διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση με ίδιο μέγιστο. Οφείλεται στις ηλεκτρονικές διεγέρσεις $H-3,-4 \rightarrow L$ και αποδίδεται ως MLCT/MC.

Όπως αναφέραμε και παραπάνω, το φάσμα απορρόφησης του **7_Tl** εμφανίζει ακόμη και μια ταινία στο ορατό με μέγιστο στα 422 nm. Η ταινία αυτή οφείλεται σε μια διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική διέγερση με ίδιο μέγιστο που προκύπτει από τους συνδυασμούς των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H,-1,-3,-4 \rightarrow L$ με χαρακτήρα MLCT/MM'CT.

Από το Σχήμα 3.24 βλέπουμε ότι το προσομοιωμένο ηλεκτρονικό φάσμα του **10_Tl** εμφανίζει πέντε ταινίες από τις οποίες οι δύο με μέγιστα στα 263 και 287 nm είναι έντονες, ενώ οι υπόλοιπες τρεις στα 224, 237 και 339 nm είναι σχετικά μέτριας έντασης.

Η εντονότερη ταινία στο φάσμα απορρόφησης του **10_Tl** στα 287 nm περιλαμβάνει μια ομάδα ηλεκτρονικών μεταπτώσεων μεταξύ 275 και 300 nm. Από αυτές τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις οι πιο σημαντικές είναι μια διπλά εκφυλισμένη στα 298 nm, μια επίσης διπλά εκφυλισμένη στα 286 nm, μια ηλεκτρονική μετάπτωση στα 284 nm και τέλος μια με μέγιστο στα 282 nm. Η διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση στα 298 nm οφείλεται σε συνδυασμούς των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-4,-5,-6,-7 \rightarrow L$. Από το Σχήμα 3.25 γίνεται φανερό ότι τα κατεχόμενα MOs HOMO-5 και HOMO-7 που συμμετέχουν σ' αυτές τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις εντοπίζονται κυρίως στα μεταλλικά κέντρα του Pt, το HOMO-6 εμφανίζει επιπλέον και κάποιο εντοπισμό στα γεφυρωτικά ligands, ενώ τέλος, το HOMO-4 εντοπίζεται τόσο στα μέταλλα όσο και στο κατιόν του Tl(I). Το LUMO που συμμετέχει σε όλες τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις των μεταπτώσεων στα 298 nm είναι ένα MO απεντοπισμένο στα άτομα δότες όλων των ligands του μεταλλικού cluster και επιπλέον εντοπίζεται και στο κατιόν Tl(I). Η δεύτερη ηλεκτρονική μετάπτωση στα 286 nm, η οποία συνεισφέρει και αυτή στην εμφάνιση της ταινίας στα 287 nm, είναι η εντονότερη και προκύπτει από το συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-5,-6,-7 \rightarrow L$ και $H-4,-5 \rightarrow L+1$. Το LUMO+1 εντοπίζεται τόσο στα μεταλλικά κέντρα του λευκοχρύσου όσο και στα γεφυρωτικά ligands. Οι άλλες δύο ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που περιλαμβάνει η ταινία στα 287 nm είναι μια στα 284 nm και μια στα 282 nm και προκύπτουν από τους συνδυασμούς των διεγέρσεων $H-8,-3 \rightarrow L+1$ και $H-3 \rightarrow L$ η πρώτη, και από το συνδυασμό $H-3 \rightarrow L,+1$ η δεύτερη. Σημειώνουμε ότι το HOMO-8 εντοπίζεται στα μεταλλικά κέντρα του Pt. Άρα, γίνεται φανερό από τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις και τα MOs που συμμετέχουν σε αυτές ότι, η ταινία στα 287 nm έχει ένα σύνθετο χαρακτήρα του τύπου MLCT/MM'CT.

Η δεύτερη σε ένταση ταινία του φάσματος απορρόφησης του **10_Tl** έχει μέγιστο περίπου στα 263 nm και προέρχεται βασικά από δύο ηλεκτρονικές μεταπτώσεις: Μία στα 269 nm και μια

διπλά εκφυλισμένη στα 262 nm. Η πρώτη οφείλεται στην ηλεκτρονική διέγερση $H-9 \rightarrow L$, ενώ η δεύτερη στους γραμμικούς συνδυασμούς $H-6,-7 \rightarrow L+1$ και $H-3 \rightarrow L+2,+3$. Το HOMO-9 εντοπίζεται στα μεταλλικά κέντρα Pt, ενώ το LUMO+2 και LUMO+3 εντοπίζονται κυρίως στο κατιόν $Tl(I)$. Έχοντας υπόψη την ανάλυση των MOs που έγινε παραπάνω για άλλες ταινίες καθώς και τα σχήματα των HOMO-9, LUMO+2 και LUMO+3 μπορούμε να αποδώσουμε την ταινία στα 263 nm ως MLCT/MM'CT.

Η υψηλότερης ενέργειας ταινία που εμφανίζει το φάσμα απορρόφησης του **10_Tl** στα 339 nm είναι μέτριας έντασης και είναι η λιγότερο έντονη μεταξύ όλων των υπόλοιπων ταινιών. Η ταινία αυτή προκύπτει από μια διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική διέγερση με ίδιο μέγιστο, που οφείλεται σε συνδυασμούς των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-4,-5 \rightarrow L$ και $H,-1 \rightarrow L+1$. Λαμβάνοντας υπόψη την ανάλυση των σχημάτων των MOs που έγινε παραπάνω μπορούμε να προχωρήσουμε στην απόδοση της ταινίας στα 339 nm. Έτσι, η ταινία αυτή μπορεί να χαρακτηριστεί ως MLCT/MM'CT.

Τέλος, το προσομοιωμένο φάσμα απορρόφησης του **10_Tl** εμφανίζει και δύο μέτριας έντασης ταινίες που έχουν και την υψηλότερη ενέργεια (Σχήμα 3.24). Η μια από αυτές με μέγιστο περίπου στα 237 nm περιλαμβάνει μια ομάδα ηλεκτρονικών μεταπτώσεων μεταξύ των οποίων είναι μια διπλά εκφυλισμένη στα 246 nm, μια στα 238 nm, μια στα 234 nm και μια στα 233 nm. Η διπλά εκφυλισμένη ηλεκτρονική μετάπτωση στα 246 nm οφείλεται σε συνδυασμούς των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-11,-10 \rightarrow L$ και $H-7,-6 \rightarrow L+2,+3$. Η ανάλυση όλων των MOs που συμμετέχουν σ' αυτές τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις, με εξαίρεση τα HOMO-11 και HOMO-10, έχει γίνει παραπάνω. Όπως βλέπουμε στο Σχήμα 3.25, το HOMO-10 εντοπίζεται κυρίως στα μεταλλικά κέντρα, ενώ το HOMO-11 εμφανίζει επιπλέον εντοπισμό και στα γεφυρωτικά ligands. Η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 238 nm οφείλεται στις ηλεκτρονικές διεγέρσεις $H-7 \rightarrow L+2$ και $H-6 \rightarrow L+3$, εκείνη στα 234 nm στις διεγέρσεις $H-12 \rightarrow L$ και $H-9 \rightarrow L+2$ και εκείνη στα 233 nm στις διεγέρσεις $H-13 \rightarrow L$ και $H-9 \rightarrow L+3$. Τα HOMO-12 και HOMO-13 εντοπίζονται τόσο στα μεταλλικά κέντρα όσο και στα ligands του μεταλλικού cluster. Επομένως, η ταινία στα 237 nm θα εμφανίζει ένα σύνθετο χαρακτήρα που μπορεί να αποδοθεί ως MLCT/MM'CT/IL.

Ας εξετάσουμε τώρα την ταινία μέτριας έντασης με την υψηλότερη ενέργεια και μέγιστο στα 224 nm. Η ταινία αυτή οφείλεται κυρίως στην ηλεκτρονική μετάπτωση με μέγιστο στα 222 nm, που προκύπτει από το γραμμικό συνδυασμό των διεγέρσεων $H-11 \rightarrow L+3$, $H-10 \rightarrow L+2$, $H-1 \rightarrow L+4$ και $H \rightarrow L+5$. Και η ταινία στα 224 nm επομένως έχει σύνθετο χαρακτήρα του τύπου MLCT/MM'CT/IL.

3.4.3 Σύγκριση των φασμάτων απορρόφησης UV-Vis των τριγωνικών clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ και των clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})^+$

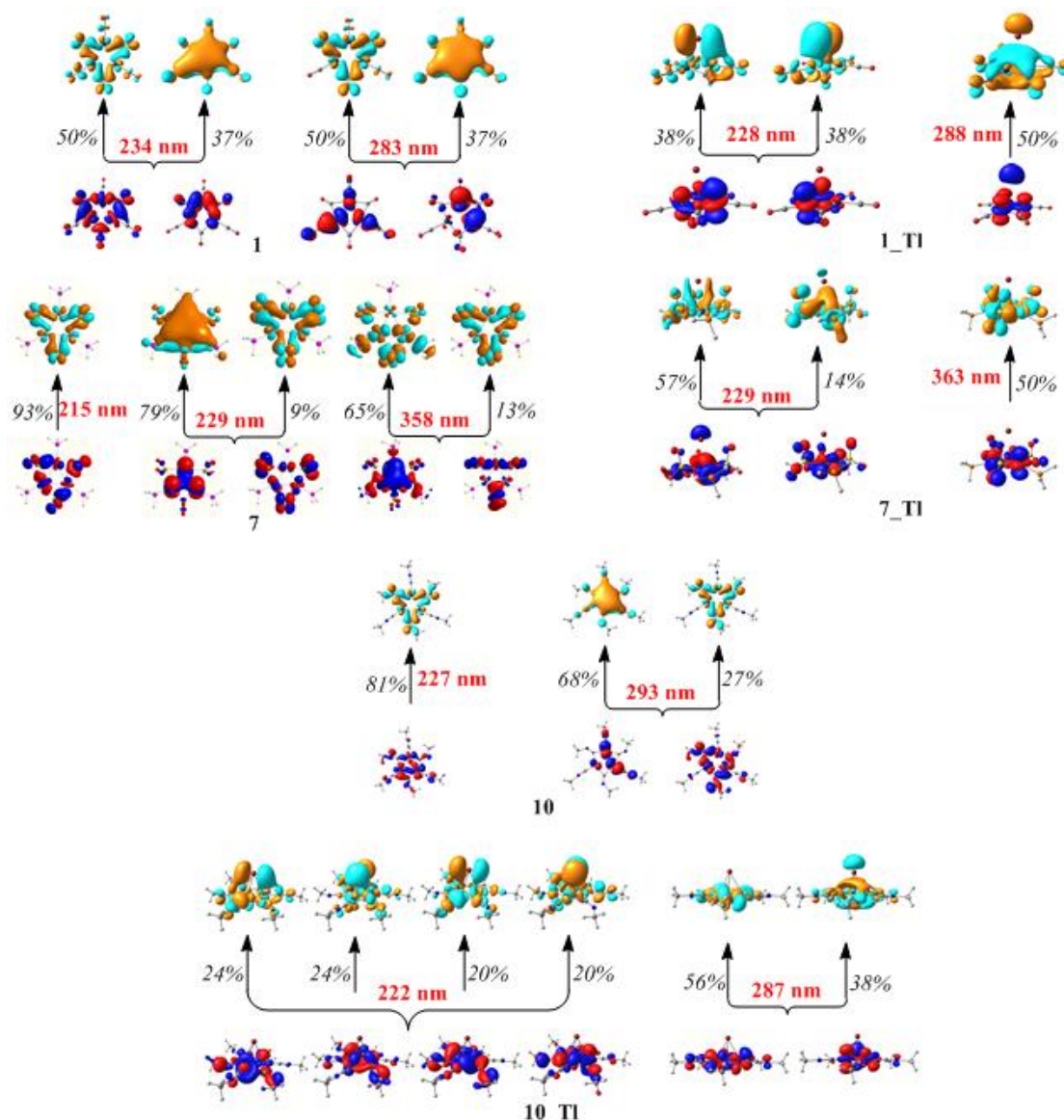
Θα εξετάσουμε ακολούθως τις μεταβολές που υφίστανται τα ηλεκτρονικά φάσματα απορρόφησης των τριγωνικών clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ με την προσθήκη του κατιόντος Tl^+ και το σχηματισμό των clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})^+$. Καταρχήν, από την εξέταση των Σχημάτων 3.20, 3.21, 3.23 και 3.24 προκύπτει ότι η προσθήκη του κατιόντος Tl(I) έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση επιπλέον ταινιών στα φάσματα απορρόφησης, τα οποία παρατηρούμε ότι είναι πολυπλοκότερα σε σχέση με τα αντίστοιχα των τριγωνικών clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$.

Και στην περίπτωση αυτή, για λόγους συντομίας, θα θεωρήσουμε ένα μόνον επιλεγμένο παράδειγμα. Για παράδειγμα, όπως φαίνεται στα Σχήματα 3.20 και 3.23, ενώ το προσομοιωμένο ηλεκτρονικό φάσμα απορρόφησης του **1** εμφανίζει πέντε ταινίες, το φάσμα απορρόφησης του αντίστοιχου cluster **1_Tl** εμφανίζει έξι ταινίες, οι οποίες όμως προκύπτουν από μεγαλύτερο αριθμό ηλεκτρονικών μεταπτώσεων (κάθετα κόκκινα ευθύγραμμα τμήματα στα Σχήματα 3.20 και 3.23). Η ταινία στα 234 nm, που εμφανίζει το φάσμα απορρόφησης του **1**, διασπάται σε τρεις ταινίες στο φάσμα του **1_Tl**. Ωστόσο, η εντονότερη ηλεκτρονική μετάπτωση με μέγιστο στα 233 nm δεν μεταβάλλεται πρακτικά δεδομένου ότι στο φάσμα του **1_Tl** εμφανίζεται στα 234 nm. Αυτό μπορεί να αιτιολογηθεί αν λάβουμε υπόψη ότι τόσο στο **1** όσο και στο **1_Tl** οι ηλεκτρονικές διεγέρσεις, που συμμετέχουν στους γραμμικούς συνδυασμούς με το μεγαλύτερα ποσοστά και από τις οποίες προκύπτει η συγκεκριμένη ηλεκτρονική μετάπτωση, περιλαμβάνουν MOs που εντοπίζονται στο τριγωνικό μεταλλικό cluster. Επομένως, κατά τη διάρκεια της ηλεκτρονικής μετάπτωσης με μέγιστο στα 233 με 234 nm, η μεταφορά φορτίου και η ανακατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας γίνεται κυρίως στο τριγωνικό μεταλλικό cluster. Παρόλα αυτά, η προσθήκη Tl(I) προκαλεί άλλες αξιοσημείωτες αλλαγές στο φάσμα απορρόφησης, όπως είναι η εμφάνιση ή ενίσχυση ηλεκτρονικών μεταπτώσεων κάτω από τα 230 nm, η ενίσχυση και μετατόπιση κατά 9 nm της ταινίας στα 261 nm (εμφανίζεται στα 270 nm στο φάσμα του **1_Tl**), ενώ ακόμη οι διπλά εκφυλισμένες ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που περιλαμβάνει η ταινία στα 284 nm μετατρέπονται σε μια με μέγιστο στα 288 nm στο φάσμα του **1_Tl**. Τέλος, παρατηρείται και μια μετατόπιση προς το μπλε της ταινίας με τη χαμηλότερη ενέργεια που εμφανίζεται στο φάσμα του **1** στα 308 nm. Γίνεται επομένως φανερό από την ανάλυση αυτή ότι η προσθήκη Tl(I) στο μεταλλικό cluster προκαλεί σημαντικές αλλαγές στο φάσμα απορρόφησης.

3.4.4 Μελέτη των ηλεκτρονικών μεταπτώσεων των φασμάτων απορρόφησης των τριγωνικών clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ και των clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Ti})^+$ με τη μέθοδο της ανάλυσης φυσικών τροχιακών μετάπτωσης, NTO

Μια πιο ξεκάθαρη εικόνα της ανακατανομής της ηλεκτρονικής πυκνότητας κατά τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις στα φάσματα απορρόφησης των υπο μελέτη ενώσεων, προκύπτει από την ανάλυση φυσικών τροχιακών μετάπτωσης, NTO (Natural Transition Orbitals). Με την ανάλυση αυτή μπορούμε επιπλέον να μελετήσουμε τον εντοπισμό του καλούμενου “σωματιδίου” (particle), δηλαδή του διεγερόμενου ηλεκτρονίου, και της “θετικής οπής” (hole) που είναι σημαντικό σε σχέση με την εφαρμογή αυτών των συστημάτων σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές. Στο Σχήμα 3.26 δίνονται τα NTOs επιλεγμένων ενώσεων. Όπως βλέπουμε στο Σχήμα 3.26, η ηλεκτρονική μετάπτωση με μέγιστο στα 234 nm εκπροσωπείται κυρίως από δύο μόνο ζεύγη NTO, αντί των πολλών ηλεκτρονικών διεγέρσεων και του πολύ μεγαλύτερου αριθμού MOs που συμμετέχουν στους σχετικούς γραμμικούς συνδυασμούς (Πίνακας 3.9). Από τα σχήματα των συγκεκριμένων NTOs φαίνεται ότι κατά την ηλεκτρονική μετάπτωση στα 234 nm το “σωματίδιο” εντοπίζεται τόσο στα μέταλλα όσο και στα ligands του **1**, ενώ η “θετική οπή” εντοπίζεται κυρίως στα μέταλλα και στα γεφυρωτικά ligands. Επομένως, είναι προφανές ότι κατά την ηλεκτρονική μετάπτωση στα 234 nm γίνεται μια ανακατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας στο μόριο του **1** δίχως να μπορούμε να παρατηρήσουμε έναν σαφή διαχωρισμό του “σωματιδίου” και της “θετικής οπής”. Με βάση την ανάλυση NTO η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 234 nm μπορεί να χαρακτηριστεί ως MC/MLCT/LC σε πλήρη συμφωνία με την ανάλυση που έγινε παραπάνω με βάση τα κλασικά MOs που συμμετέχουν στους γραμμικούς συνδυασμούς των σχετικών ηλεκτρονικών διεγέρσεων.

Σε ότι αφορά στη δεύτερη πιο έντονη ηλεκτρονική μετάπτωση στο φάσμα απορρόφησης του **1** με μέγιστο στα 283 nm, είναι φανερό από το Σχήμα 3.26 ότι και αυτή είναι δυνατόν να περιγραφεί με δύο μόνο ζεύγη NTOs. Και σ' αυτήν την ηλεκτρονική μετάπτωση γίνεται απλώς ανακατανομή ηλεκτρονικής πυκνότητας στο cluster χωρίς σαφή διαχωρισμό “σωματιδίου” – “θετικής οπής”. Με βάση την ανάλυση NTO η ηλεκτρονική μετάπτωση με μέγιστο στα 283 nm μπορεί να αποδοθεί ως MC/MLCT/LC, όπως και εκείνη στα 234 nm σε πλήρη συμφωνία με την ανάλυση των κλασικών MOs.



Σχήμα 3.26 Ζεύγη NTOs των σημαντικότερων ηλεκτρονικών μεταπτώσεων στα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων **1**, **7**, **10**, **1_Tl**, **7_Tl** και **10_Tl** (η “θετική οπή” συμβολίζεται με κόκκινο-μπλε χρώμα, ενώ το “σωματίδιο” με κυανό-πορτοκαλί) που υπολογίσθηκαν στο επίπεδο CAM-B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p).

Για το cluster **7** έγινε ανάλυση των NTOs για τρεις επιλεγμένες ηλεκτρονικές μεταπτώσεις με μέγιστα στα 215, 229 και 358 nm. Η πρώτη από αυτές στα 215 nm αποδόθηκε, όπως αναφέραμε παραπάνω, ως MLCT/LC/IL/MC με βάση την ανάλυση με τα κλασσικά MOs που συμμετέχουν στις αντίστοιχες ηλεκτρονικές διεγέρσεις. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.26 η χαμηλότερης ενέργειας ηλεκτρονική μετάπτωση μπορεί να περιγραφεί σχεδόν αποκλειστικά (93%) με ένα μόνο ζεύγος NTOs. Εξετάζοντας τα δύο NTOs του ζεύγους αυτού είναι φανερό ότι γίνεται απλά ανακατανομή ηλεκτρονικής πυκνότητας στο cluster και η ηλεκτρονική μετάπτωση αποδίδεται ως

MLCT/LC/MC. Σε ότι αφορά στην ηλεκτρονική μετάπτωση με μέγιστο στα 229 nm παρατηρείται ότι αυτή μπορεί να περιγραφεί από δύο μόνο ζεύγη NTOs. Από τα ζεύγη αυτά των NTOs προκύπτει ότι η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 229 nm αποδίδεται σε MLCT/LC/MC μετάπτωση, χωρίς σαφή διαχωρισμό “σωματιδίου” – “θετικής οπής”. Τέλος, η χαμηλής ενέργειας ηλεκτρονική μετάπτωση στα 358 nm μπορεί επίσης να περιγραφεί με δύο μόνο ζεύγη NTOs από τα οποία φαίνεται ότι είναι του τύπου LC/LMCT/MC.

Όπως αναφέραμε και παραπάνω, οι δύο εντονότερες ταινίες στο προσομοιωμένο φάσμα απορρόφησης του **10** προκύπτουν κυρίως από ηλεκτρονικές μεταπτώσεις με μέγιστα στα 227 και 293 nm. Η ανάλυση NTO για το **10** έδειξε ότι η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 227 nm μπορεί να περιγραφεί βασικά από ένα ζεύγος NTOs. Και σ’ αυτήν την περίπτωση γίνεται απλώς ανακατανομή ηλεκτρονικής πυκνότητας στο cluster **10** χωρίς να διακρίνεται ξεκάθαρα το “σωματίδιο” από την “θετική οπή”. Σύμφωνα με το σχήμα των σχετικών NTOs, η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 227 nm αποδίδεται ως MLCT/MC. Από την άλλη μεριά, η εντονότερη ηλεκτρονική μετάπτωση που εμφανίζει το φάσμα απορρόφησης του **10** στα 293 nm είναι δυνατό να περιγραφεί κατά βάση με δύο ζεύγη NTOs (Σχήμα 3.26). Και στα δύο αυτά ζεύγη των NTOs, η “θετική οπή” εντοπίζεται κυρίως στα μεταλλικά κέντρα του λευκοχρύσου, ενώ το “σωματίδιο” είναι απεντοπισμένο στα ligands (με μικρό μόνον εντοπισμό και στα μέταλλα για το ένα από αυτά). Επομένως, η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 293 nm εμφανίζει χαρακτηριστικά κυρίως MLCT και δευτερευόντως MC. Όπως βλέπουμε από το Σχήμα 3.26 και στην περίπτωση του cluster **10** δεν είναι δυνατό να διακρίνουμε έναν σαφή διαχωρισμό του “σωματιδίου” από την “θετική οπή” και το μόνον που γίνεται στις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις είναι ανακατανομή ηλεκτρονικής πυκνότητας στα μεταλλικά κέντρα του Pt και στα ligands.

Θα εξετάσουμε στη συνέχεια τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση NTO για επιλεγμένα clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})^+$. Τα clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3(\mu_3\text{-Tl})^+$ που επελέγησαν είναι τα **1_Tl**, **7_Tl** και **10_Tl** (Σχήμα 3.26).

Σε ότι αφορά στις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις του προσομοιωμένου φάσματος του **1_Tl** επελέγησαν εκείνες που εμφανίζονται στα 228 και 288 nm. Η μια από αυτές, που είναι και υψηλότερης ενέργειας στα 228 nm, μπορεί να περιγραφεί με δύο ζεύγη NTOs. Όπως βλέπουμε στο Σχήμα 3.26 και στα δύο αυτά ζεύγη των NTOs η “θετική οπή” εντοπίζεται στα μεταλλικά κέντρα Pt του τριγωνικού δακτυλίου του cluster. Ακόμη, το “σωματίδιο” και στα δύο ζεύγη των NTOs που συμμετέχουν σ’ αυτήν τη μετάπτωση εντοπίζεται κυρίως στο κατιόν Tl(I) και σε πολύ μικρότερο βαθμό στα ligands του μεταλλικού cluster. Άρα, στην περίπτωση αυτή έχουμε ένα διαχωρισμό (charge separation) της “θετικής οπής” και του “σωματιδίου” γεγονός επιθυμητό για

υλικά που προορίζονται για χρήση σε οπτοηλεκτρονικές συσκευές. Σύμφωνα με την ανάλυση NTO, η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 228 nm μπορεί να χαρακτηριστεί ως MM'CT/MLCT.

Η δεύτερη ηλεκτρονική μετάπτωση που επελέγη είναι αυτή στα 288 nm, η οποία είναι και η ισχυρότερη που εμφανίζεται στο φάσμα απορρόφησης του **1_Tl**. Η ηλεκτρονική αυτή μετάπτωση μπορεί να περιγραφεί κυρίως από ένα ζεύγος NTO. Σ' αυτό το ζεύγος η “θετική οπή” εντοπίζεται τόσο στα μεταλλικά κέντρα του Pt όσο και στο κατιόν του Tl(I), ενώ το “σωματίδιο” εντοπίζεται στα ligands του cluster, καθώς επίσης και στο κατιόν Tl(I). Είναι φανερό ότι κατά την ηλεκτρονική αυτή μετάπτωση συμβαίνει γενικά μια ανακατανομή ηλεκτρονικής πυκνότητας και μπορούμε να τη χαρακτηρίσουμε ως MLCT/MC.

Από τις ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που εμφανίζονται στο φάσμα απορρόφησης του **7_Tl**, επελέγησαν για ανάλυση NTO εκείνες στα 229 και 363 nm. Η υψηλότερης ενέργειας, ισχυρότερη ηλεκτρονική μετάπτωση στα 229 nm είναι δυνατό να περιγραφεί από δύο ζεύγη NTOs (Σχήμα 3.26). Στο ένα από τα δύο αυτά ζεύγη των NTOs, η “θετική οπή” εντοπίζεται τόσο στο μεταλλικό cluster όσο και στο Tl(I), ενώ στο άλλο ζεύγος εντοπίζεται μόνον στο cluster. Το “σωματίδιο” εμφανίζει αντίθετο εντοπισμό στα αντίστοιχα ζεύγη NTOs. Γενικά, τα δύο αυτά ζεύγη NTOs δεν εμφανίζουν σαφή διαχωρισμό “σωματιδίου” – “θετικής οπής”. Με βάση τα σχήματα των NTOs μπορούμε να χαρακτηρίσουμε την ηλεκτρονική μετάπτωση στα 229 nm ως MLCT/MC. Η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 363 nm μπορεί να περιγραφεί κατά βάση από ένα ζεύγος NTOs. Η “θετική οπή” εντοπίζεται στην περίπτωση αυτή πάνω στα μεταλλικά κέντρα, ενώ το “σωματίδιο” εμφανίζει εντοπισμό κυρίως στα ligands και επομένως η ηλεκτρονική μετάπτωση χαρακτηρίζεται ως MLCT χωρίς σαφή διάκριση “σωματιδίου” – “θετικής οπής”.

Στη συνέχεια θα γίνει ανάλυση των NTOs για το cluster **10_Tl**. Για το σκοπό αυτό επελέγησαν οι ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που εμφανίζονται στα 222 και στα 287 nm. Η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 222 nm μπορεί να περιγραφεί από έναν γραμμικό συνδυασμό τεσσάρων ζευγών NTOs με παρόμοια συνεισφορά από τα καθένα από αυτά (Σχήμα 3.26). Σε όλα τα ζεύγη NTOs παρατηρούμε ότι “θετική οπή” εντοπίζεται αποκλειστικά στο μεταλλικό cluster, ενώ το “σωματίδιο” εντοπίζεται κυρίως στο κατιόν Tl(I) και σε μικρότερο βαθμό στο cluster. Η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 222 nm μπορεί να χαρακτηριστεί ως MLCT/MM'CT εμφανίζοντας ενμέρει έναν διαχωρισμό “σωματιδίου” – “θετικής οπής”.

Η δεύτερη ηλεκτρονική μετάπτωση που επελέγη για την ανάλυση των NTOs είναι εκείνη στα 287 nm. Η ηλεκτρονική αυτή μετάπτωση μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά από δύο ζεύγη NTOs. Από αυτά βλέπουμε ότι δεν έχουμε καλό διαχωρισμό “σωματιδίου” – “θετικής οπής” αν και στο ένα από αυτά παρατηρούμε εντοπισμό της μεν “θετικής οπής” στα άτομα Pt του δε

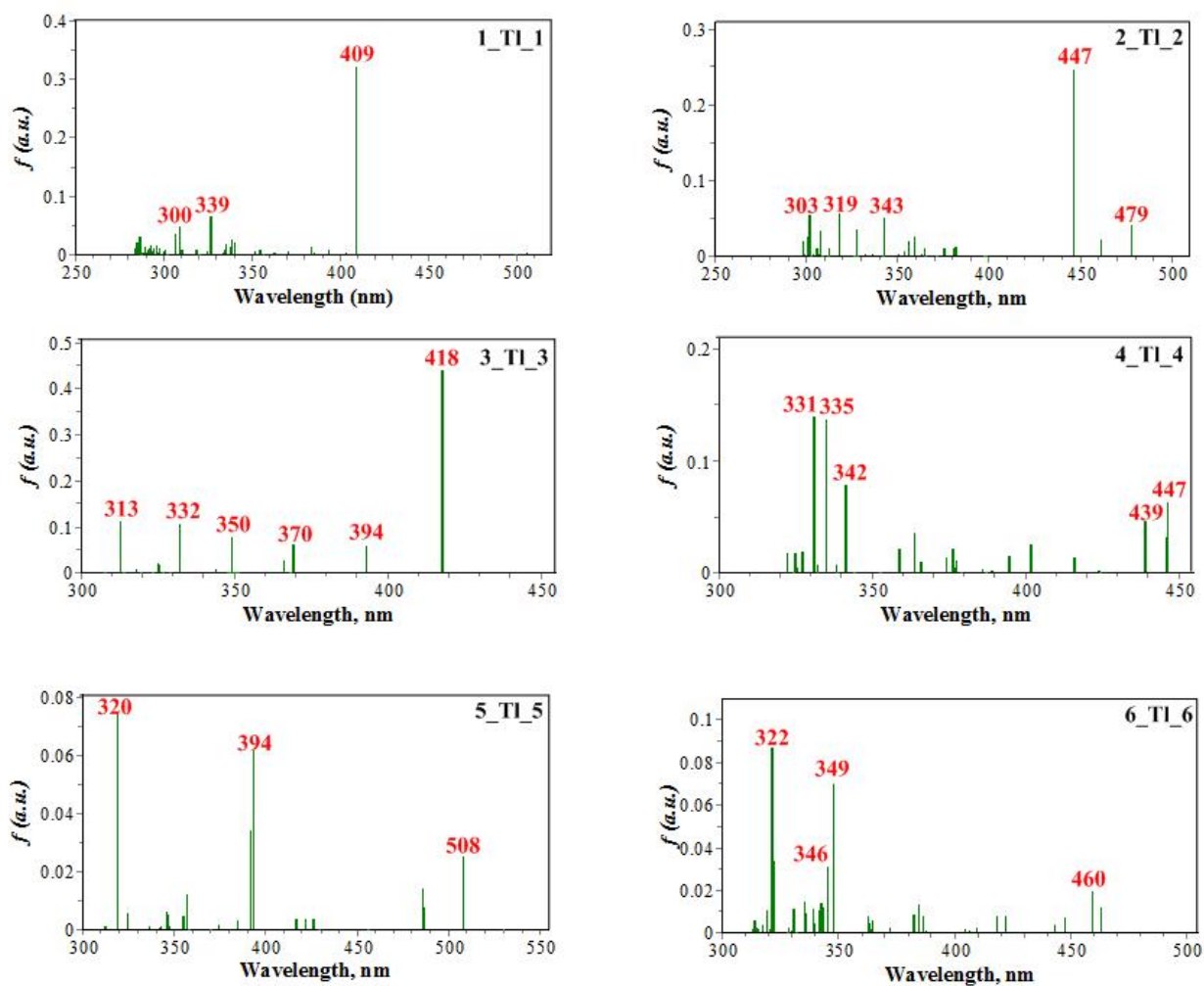
“σωματιδίου” στα ligands και στο Tl(I). Βέβαια, στο ζεύγος που συνεισφέρει περισσότερο βλέπουμε απλώς μια ανακατανομή ηλεκτρονικής πυκνότητας στο μεταλλικό cluster. Η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 287 nm μπορεί να χαρακτηριστεί με βάση την ανάλυση NTO ως MLCT/ MM'CT.

3.4.5 Φάσματα UV-Vis των clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)\}^+$

Στο Σχήμα 3.27 δίνονται τα προσομοιωμένα ηλεκτρονικά φάσματα των clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)\}^+$. Ακόμη, στον Πίνακα 3.11 δίνονται επιλεγμένα αποτελέσματα των υπολογισμών TDDFT.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.27, τα φάσματα απορρόφησης των ενώσεων αυτών εμφανίζουν ηλεκτρονικές μεταπτώσεις τόσο στο υπεριώδες όσο και στο ορατό σε μια περιοχή από τα 300 έως τα 500 nm.

Θα ξεκινήσουμε με την ανάλυση του φάσματος απορρόφησης που εμφανίζει το cluster **1_Tl_1**. Όπως παρατηρούμε στο Σχήμα 3.27, το φάσμα αυτό εμφανίζει ένα σχετικά μεγάλο αριθμό ηλεκτρονικών μεταπτώσεων στην περιοχή μεταξύ 280 και 410 nm. Από αυτές, ξεχωρίζει η ηλεκτρονική μετάπτωση που εμφανίζεται στα 409 nm, της οποίας η ένταση είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από όλες τις υπόλοιπες ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που εμφανίζονται στο φάσμα απορρόφησης του **1_Tl_1**. Η έντονη αυτή ηλεκτρονική μετάπτωση οφείλεται κυρίως σε μια ηλεκτρονική διέγερση και συγκεκριμένα στην HOMO-4 $\rightarrow$ LUMO (Πίνακας 3.11). Όπως βλέπουμε στο Σχήμα 3.28 τόσο το HOMO-4 όσο και το LUMO εντοπίζονται κυρίως στα μεταλλικά κέντρα του λευκοχρύσου καθώς επίσης και στο Tl(I). Επομένως, η ηλεκτρονική μετάπτωση μπορεί να χαρακτηριστεί ως MM'CT/MLCT. Το φάσμα απορρόφησης του **1_Tl_1** παρουσιάζει ακόμη μια ασθενή ηλεκτρονική μετάπτωση στα 339 nm. Η ηλεκτρονική αυτή μετάπτωση προκύπτει από γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων H-12 $\rightarrow$ L και H $\rightarrow$ L+2 (Πίνακας 3.11). Τα H-12 και HOMO του **1_Tl_1** εντοπίζονται κυρίως στα μεταλλικά κέντρα Pt του ενός από τα δύο μεταλλικά clusters, ενώ το L+2 εντοπίζεται κυρίως στο Tl(I) (Σχήμα 3.29). Έχοντας υπόψη το σχήμα του LUMO (Σχήμα 3.28), μπορούμε να αποδώσουμε την ηλεκτρονική μετάπτωση στα 339 nm ως MC/MM'CT. Τέλος, από τον Πίνακα 3.11 βλέπουμε ότι η ηλεκτρονική διέγερση στα 300 nm προκύπτει από γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων H-11 $\rightarrow$ L+1 και H $\rightarrow$ L+3. Τα H-11 και HOMO του **1_Tl_1** εντοπίζονται κυρίως στα μεταλλικά κέντρα Pt του ενός από τα δύο μεταλλικά clusters, ενώ το ίδιο ισχύει και για τα L+1 και L+3, με το πρώτο να εμφανίζει επιπλέον εντοπισμό και στο Tl(I) (Σχήμα 3.29). Άρα, η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 300 nm μπορεί να χαρακτηριστεί ως MC/MM'CT.



Σχήμα 3.27 Προσομοιωμένα φάσματα απορρόφησης των clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)]\} +$ που υπολογίστηκαν στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E).

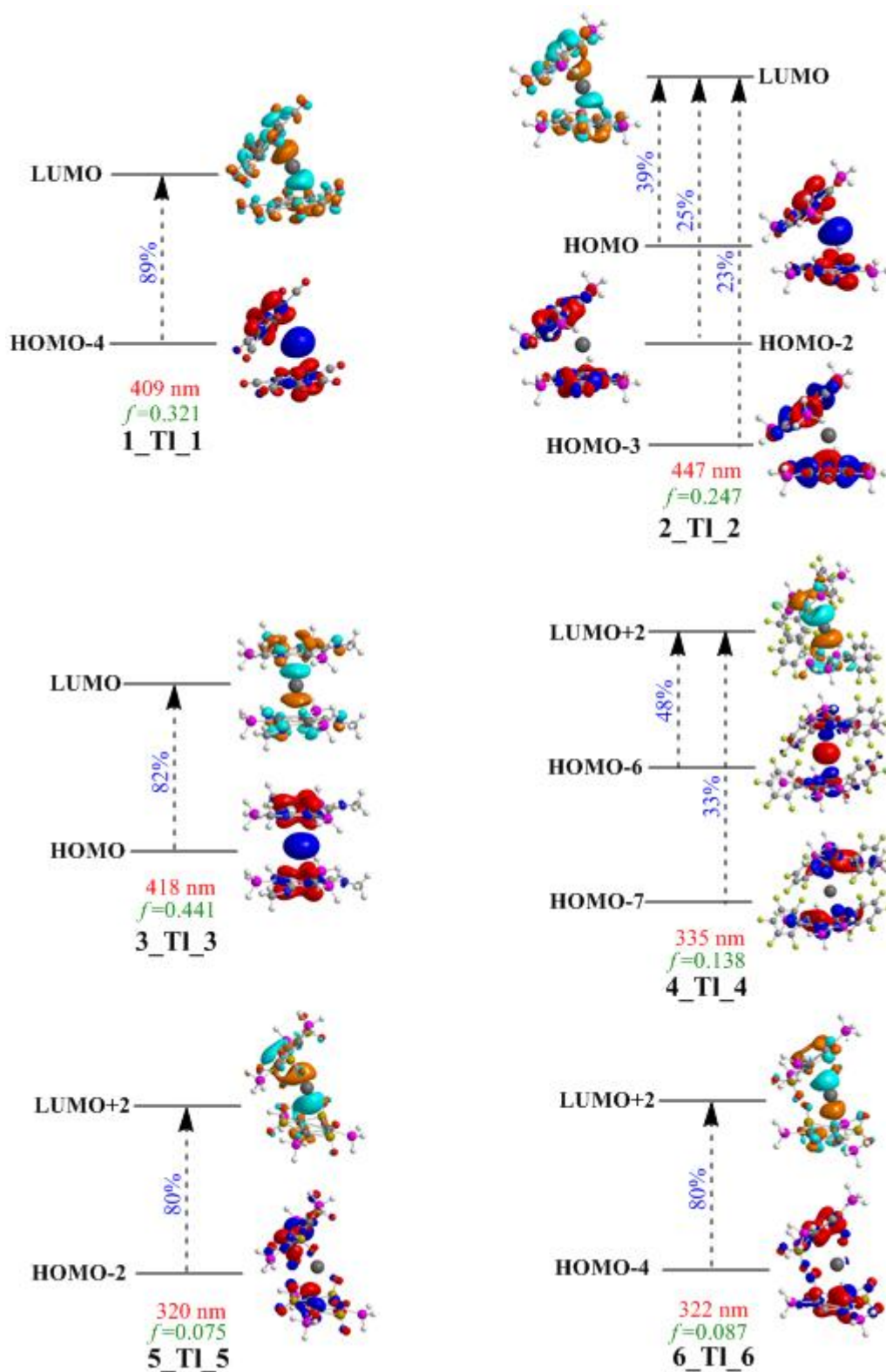
Πίνακας 3.11 Μέγιστα απορρόφησης, λ , ισχύς ταλαντωτή, f , και διεγέρσεις των φασμάτων UV-Vis των clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ που υπολογίστηκαν στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) $\cup$ 6-31G(d,p)(E).

Ηλεκτρονική Διέγερση (% ποσοστό)	E/eV	λ/nm	OS, f
1			
H $\rightarrow$ L (91%)	2.450	506	0.005
H-4 $\rightarrow$ L (89%)	3.027	410	0.321
H-12 $\rightarrow$ L (20%), H $\rightarrow$ L+2 (57%)	3.641	341	0.021
H-12 $\rightarrow$ L (54%), H $\rightarrow$ L+2 (14%)	3.659	339	0.025
H-11 $\rightarrow$ L+1 (24%), H $\rightarrow$ L+3 (14%)	4.152	300	0.011
2			
H-2 $\rightarrow$ L (49%), H $\rightarrow$ L (39%)	2.589	479	0.042
H-2 $\rightarrow$ L (25%), H $\rightarrow$ L (39%), H-3 $\rightarrow$ L (23%)	2.775	447	0.247
H-17 $\rightarrow$ L (50%), H-16 $\rightarrow$ L (41%)	3.611	343	0.051
H-8 $\rightarrow$ L+1 (15%), H-7 $\rightarrow$ L+1 (55%)	3.887	319	0.056
H-11 $\rightarrow$ L+1 (63%)	4.017	303	0.034
3			
H $\rightarrow$ L (82%)	2.965	418	0.441
H $\rightarrow$ L+2 (92%)	3.151	394	0.059
H-3 $\rightarrow$ L+1 (27%), H-1 $\rightarrow$ L+2 (32%)	3.355	370	0.061
H-2 $\rightarrow$ L+3 (39%), H-1 $\rightarrow$ L+4 (51%)	3.547	350	0.078
H-12 $\rightarrow$ L (10%), H-11 $\rightarrow$ L (37%)	3.729	332	0.105
H-12 $\rightarrow$ L+2 (18%), H-7 $\rightarrow$ L+2 (20%)	3.959	313	0.111
4			
H-5 $\rightarrow$ L (15%), H-3 $\rightarrow$ L (17%),	2.776	447	0.063
H-1 $\rightarrow$ L (33%), H $\rightarrow$ L+1 (44%)	2.822	439	0.046
H-4 $\rightarrow$ L+2 (58%), H-2 $\rightarrow$ L+2 (33%)	3.628	342	0.079
H-7 $\rightarrow$ L+2 (33%), H-6 $\rightarrow$ L+2 (48%)	3.700	335	0.138
H-22 $\rightarrow$ L (22%), H-21 $\rightarrow$ L+1 (24%)	3.743	331	0.140
5			
H-1 $\rightarrow$ L (21%), H $\rightarrow$ L (19%), H $\rightarrow$ L+1 (21%)	2.439	508	0.025
H-7 $\rightarrow$ L (18%), H-6 $\rightarrow$ L+1 (18%)	3.146	394	0.062
H-2 $\rightarrow$ L+2 (80%)	3.881	320	0.075
6			
H $\rightarrow$ L (29%), H $\rightarrow$ L+1 (42%)	2.675	463	0.012
H-1 $\rightarrow$ L (53%), H-1 $\rightarrow$ L+1 (24%)	2.697	460	0.020
H-2 $\rightarrow$ L+2 (54%), H $\rightarrow$ L+2 (10%)	3.556	349	0.070
H-4 $\rightarrow$ L+2 (51%)	3.850	322	0.087

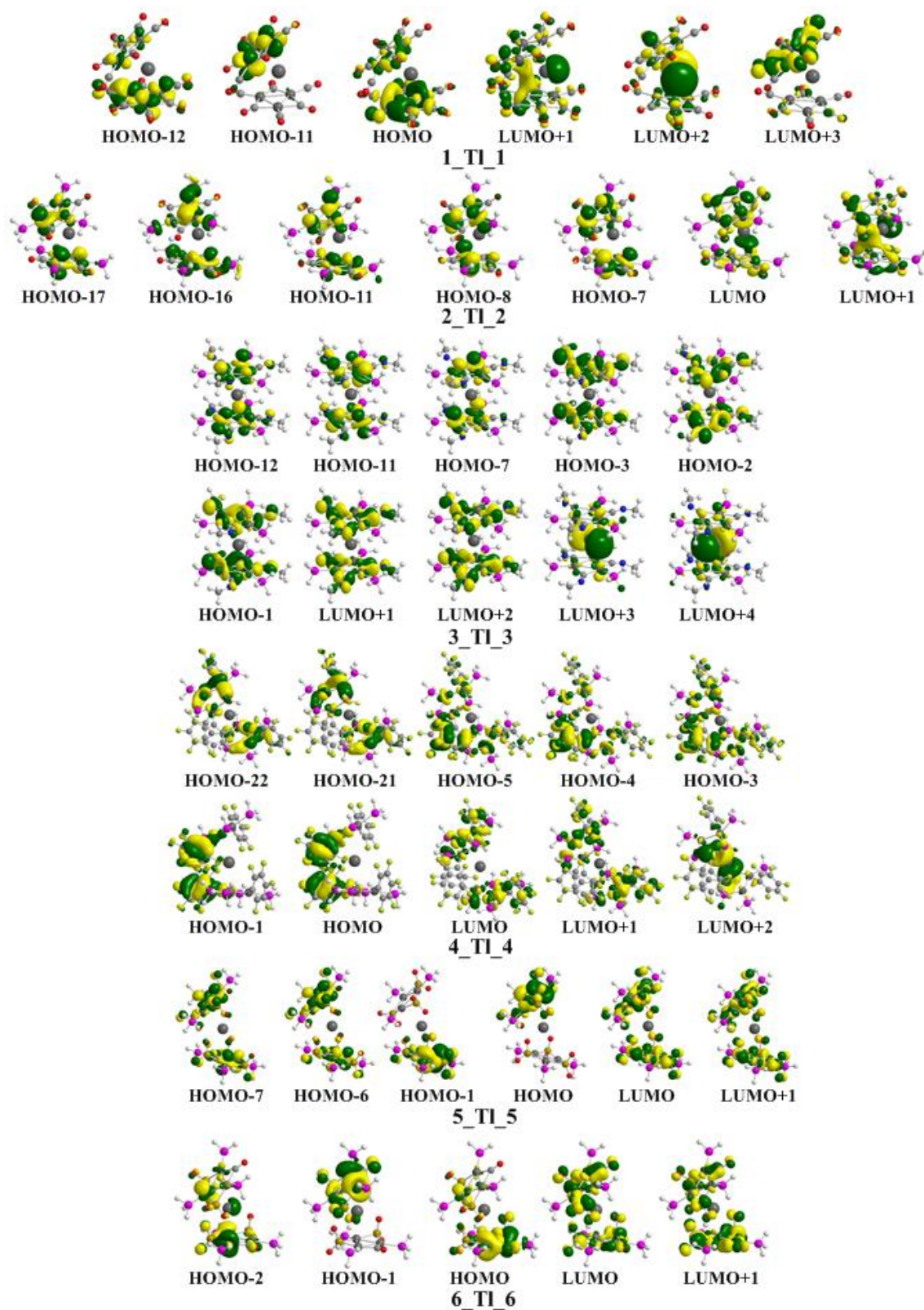
Θα αναλύσουμε στη συνέχεια το φάσμα απορρόφησης του cluster **2_Tl_2** το οποίο όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.27 εμφανίζει ένα πλήθος ηλεκτρονικών μεταπτώσεων, από τις οποίες θα

αναλύσουμε τις κυριότερες πέντε. Η εντονότερη ηλεκτρονική μετάπτωση του φάσματος απορρόφησης του **2_Tl_2** εμφανίζεται στα 447 nm και εξετάζοντας τον Πίνακα 3.11 βλέπουμε ότι προκύπτει από το γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-3 \rightarrow L$, $H-2 \rightarrow L$ και $HOMO \rightarrow LUMO$. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.28 όλα τα κατεχόμενα MOs που συμμετέχουν σ' αυτές τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις εντοπίζονται στα μεταλλικά κέντρα Pt και των δύο μεταλλικών clusters του **2_Tl_2**, ενώ το HOMO εμφανίζει επιπλέον εντοπισμό και στο Tl(I). Το LUMO που συμμετέχει σε όλες τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις, εντοπίζεται (Σχήμα 3.28) τόσο στο Tl(I) όσο και στα ligands των clusters. Επομένως, μπορούμε να χαρακτηρίσουμε την ηλεκτρονική μετάπτωση στα 447 nm ως MLCT/MC/MM'CT. Το φάσμα απορρόφησης του **2_Tl_2** παρουσιάζει μια ακόμη σχετικά ασθενή ηλεκτρονική μετάπτωση στο ορατό στα 479 nm που προκύπτει από γραμμικό συνδυασμό των διεγέρσεων $H-2 \rightarrow L$ και $HOMO \rightarrow LUMO$. Λαμβάνοντας υπόψη τα σχήματα των MOs που συμμετέχουν σ' αυτές τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις μπορούμε να χαρακτηρίσουμε την ηλεκτρονική μετάπτωση στα 479 nm ως MLCT/MC/MM'CT.

Το φάσμα απορρόφησης του **2_Tl_2** παρουσιάζει επίσης ένα πλήθος ηλεκτρονικών μεταπτώσεων στην περιοχή του υπεριώδους και συγκεκριμένα μεταξύ 300 και 400 nm. Τρεις είναι οι κυριότερες από αυτές: στα 303, 319 και 343 nm. Η χαμηλότερης ενέργειας από αυτές, στα 343 nm, οφείλεται σε γραμμικούς συνδυασμούς των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-17 \rightarrow LUMO$ και $H-16 \rightarrow LUMO$. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το LUMO εντοπίζεται τόσο στο Tl(I) όσο και στα ligands των clusters. Από το Σχήμα 3.29 βλέπουμε ότι τα H-17 και H-16 εντοπίζονται στα μεταλλικά κέντρα Pt των clusters και επομένως η ηλεκτρονική μετάπτωση αποδίδεται ως MLCT/MM'CT. Η επόμενη κυριότερη ηλεκτρονική μετάπτωση που εμφανίζει το φάσμα απορρόφησης του **1_Tl_1** στο υπεριώδες είναι στα 319 nm. Η ηλεκτρονική αυτή μετάπτωση προκύπτει από γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-8 \rightarrow L+1$ και $H-7 \rightarrow L+1$. Τα κατεχόμενα MOs που συμμετέχουν σ' αυτές τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις δηλαδή τα H-8 και H-7 εντοπίζονται στα μεταλλικά κέντρα Pt του τριγωνικού δακτυλίου των clusters ενώ το L+1 εντοπίζεται κυρίως στο κατιόν του Tl(I) καθώς επίσης και στα γεφυρωτικά ligands των clusters (Σχήμα 3.29). Επομένως, η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 319 nm έχει χαρακτήρα MLCT/MM'CT. Η υψηλότερης ενέργειας ηλεκτρονική μετάπτωση στα 303 nm οφείλεται κυρίως στην ηλεκτρονική διεγερση $H-11 \rightarrow L+1$. Το H-11 εντοπίζεται στα μεταλλικά κέντρα Pt του ενός εκ' των δύο μεταλλικών clusters του **2_Tl_2**, ενώ το L+1, όπως αναφέρθηκε ήδη εντοπίζεται στο κατιόν του Tl(I) καθώς επίσης και στα γεφυρωτικά ligands των clusters. Άρα, η ηλεκτρονική μετάπτωση χαρακτηρίζεται επίσης ως MLCT/MM'CT.



Σχήμα 3.28 Τρισδιάστατη γραφική παράσταση των MOs που συμμετέχουν στις κυριότερες ηλεκτρονικές διεγέρσεις των φασμάτων UV-Vis των clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$.



Σχήμα 3.29 Τρισδιάστατη γραφική παράσταση των MOs που συμμετέχουν σε ηλεκτρονικές διεγέρσεις των φασμάτων UV-Vis των clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3](\mu_6\text{-Tl})\}^+$.

Στη συνέχεια θα γίνει μια εκτενέστερη μελέτη του φάσματος απορρόφησης του cluster **3_Tl_3**. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.27 το φάσμα απορρόφησης του **3_Tl_3** εμφανίζει ένα μικρότερο αριθμό ηλεκτρονικών μεταπτώσεων σε σχέση με εκείνο του **2_Tl_2**. Ωστόσο, εμφανίζει έξι κύριες ηλεκτρονικές μεταπτώσεις από τις οποίες μόνον η μια έχει μέγιστο στο ορατό. Η ηλεκτρονική μετάπτωση στο ορατό εμφανίζεται στα 418 nm και είναι η εντονότερη μεταξύ όλων. Εξετάζοντας τα αποτελέσματα που δίνονται στον Πίνακα 3.11 βλέπουμε ότι η συγκεκριμένη ηλεκτρονική μετάπτωση οφείλεται κυρίως σε μια μόνον ηλεκτρονική διέγερση που είναι η HOMO → LUMO. Από το Σχήμα 3.28 γίνεται φανερό ότι το HOMO του **3_Tl_3** εντοπίζεται στα μεταλλικά κέντρα Pt των τριγωνικών μεταλλικών clusters καθώς επίσης και στο κατιόν του Tl(I). Από την άλλη μεριά, βλέπουμε ότι το LUMO εντοπίζεται στο κατιόν του Tl(I), αλλά και στα ligands των μεταλλικών clusters. Άρα, η εντονότερη ηλεκτρονική μετάπτωση του φάσματος απορρόφησης του **3_Tl_3** μπορεί να χαρακτηριστεί ως MLCT/MM'CT.

Θα εξετάσουμε στη συνέχεια τις πέντε ηλεκτρονικές μεταπτώσεις που εμφανίζει το φάσμα απορρόφησης του **3_Tl_3** μεταξύ των 300 και 400 nm, ξεκινώντας από εκείνη που εμφανίζει την υψηλότερη ενέργεια στα 394 nm. Η ηλεκτρονική αυτή μετάπτωση προκύπτει σχεδόν εξολοκλήρου (92%) από την ηλεκτρονική διέγερση HOMO → L+2. Το L+2 εντοπίζεται τόσο στα μεταλλικά κέντρα Pt όσο και στα γεφυρωτικά ligands και έχοντας υπόψη το σχήμα του HOMO μπορούμε να αποδώσουμε την ηλεκτρονική μετάπτωση στα 394 nm ως MLCT/MM'CT/MC. Η επόμενη ηλεκτρονική μετάπτωση εμφανίζεται στα 370 nm και οφείλεται σε γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων H-3 → L+1 και H-1 → L+2. Τα κατεχόμενα MOs H-1 και H-3, που συμμετέχουν σε αυτές τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις, εντοπίζονται στα μεταλλικά κέντρα Pt, ενώ τα μη κατεχόμενα L+1 και L+2 εντοπίζονται επίσης στα μεταλλικά κέντρα Pt αλλά ταυτόχρονα και κυρίως στα γεφυρωτικά ligands (Σχήμα 3.29). Άρα η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 370 nm αποδίδεται ως MLCT/MC. Η επόμενη ηλεκτρονική μετάπτωση από άποψη ενέργειας είναι στα 350 nm. Η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 350 nm προκύπτει από γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων H-2 → L+3 και H-1 → L+4. Το H-2 εντοπίζεται στα μεταλλικά κέντρα Pt αλλά και στα γεφυρωτικά ligands και το ίδιο ισχύει και για το H-1. Τα L+3 και L+4 εντοπίζονται κυρίως στο κατιόν του Tl(I). Επομένως, η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 350 nm μπορεί να χαρακτηριστεί ως MLCT/MM'CT. Η προτελευταία από άποψη ενέργειας ηλεκτρονική μετάπτωση εμφανίζεται στα 332 nm και προκύπτει από γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων H-12 → LUMO και H-11 → LUMO. Τα H-12 και H-11 εντοπίζονται στα μεταλλικά κέντρα Pt των δύο μεταλλικών clusters του **3_Tl_3**, ενώ το LUMO εντοπίζεται στο Tl(I) και στα γεφυρωτικά ligands των

clusters. Η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 332 nm χαρακτηρίζεται ως MLCT/MM'CT. Τέλος, η υψηλότερης ενέργειας ηλεκτρονική μετάπτωση εμφανίζεται στα 313 nm και προκύπτει από γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-12 \rightarrow L+2$ και $H-7 \rightarrow L+2$. Το $H-7$ εντοπίζεται στα μεταλλικά κέντρα του Pt, ενώ τα σχήματα των υπόλοιπων MOs που συμμετέχουν σ' αυτές τις ηλεκτρονικές διεγέρσεις τα έχουμε ήδη αναλύσει παραπάνω. Επομένως, μπορούμε να αποδώσουμε την ηλεκτρονική μετάπτωση στα 313 nm ως MLCT/MC.

Το προσομοιωμένο φάσμα απορρόφησης του **4_Tl_4** εμφανίζει ένα σχετικά μεγάλο πλήθος ηλεκτρονικών μεταπτώσεων από τις οποίες θα αναλύσουμε μόνον τις πέντε κυριότερες. Η πλέον έντονη από αυτές εμφανίζεται στο υπεριώδες και συγκεκριμένα στα 331 nm. Αυτή η ηλεκτρονική μετάπτωση προκύπτει από γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-22 \rightarrow L$ και $H-21 \rightarrow L+1$. Από το Σχήμα 3.29 βλέπουμε ότι τα $H-22$ και $H-21$ εντοπίζονται στα μεταλλικά κέντρα Pt των δύο τριγωνικών μεταλλικών clusters, ενώ τα LUMO και $L+1$ εντοπίζονται τόσο στα άτομα μετάλλου Pt όσο και σε ligands των clusters. Άρα, η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 331 nm αποδίδεται ως MLCT/MC. Πολύ κοντά στην ηλεκτρονική μετάπτωση στα 331 nm εμφανίζεται μια σχεδόν εξίσου έντονη ηλεκτρονική μετάπτωση στα 335 nm που προκύπτει από γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-7 \rightarrow L+2$ και $H-6 \rightarrow L+2$. Το $H-7$ εντοπίζεται, όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.28, στα μεταλλικά κέντρα Pt των μεταλλικών clusters ενώ το $H-6$ εμφανίζει επιπλέον εντοπισμό στο κατιόν του Tl(I). Το $L+2$ εντοπίζεται σε ένα μεταλλικό κέντρο Pt καθενός από τα δύο μεταλλικά clusters καθώς επίσης και στο κατιόν του Tl(I). Συνεπώς, η έντονη ηλεκτρονική μετάπτωση στα 335 nm θα έχει χαρακτήρα MM'CT/MC. Το φάσμα απορρόφησης του cluster **4_Tl_4** εμφανίζει ακόμη μια έντονη ηλεκτρονική μετάπτωση στα 342 nm η οποία οφείλεται σε γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-4 \rightarrow L+2$ και $H-2 \rightarrow L+2$. Το $H-2$ εντοπίζεται κυρίως στα μεταλλικά κέντρα Pt των clusters, ενώ το $H-4$ εμφανίζει παρόμοιο εντοπισμό αλλά κυρίως σε ένα από τα δύο μεταλλικά clusters. Λαμβάνοντας υπόψη τον εντοπισμό του $L+2$ μπορούμε να αποδώσουμε την ηλεκτρονική μετάπτωση στα 342 nm ως MM'CT/MC.

Το φάσμα απορρόφησης του cluster **4_Tl_4** εμφανίζει ακόμη δύο σημαντικές ηλεκτρονικές μεταπτώσεις στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος και συγκεκριμένα στα 439 και 447 nm. Η χαμηλότερης ενέργειας, λιγότερο έντονη από αυτές που εμφανίζεται στα 439 nm προκύπτει από γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-5 \rightarrow LUMO$ και $H-3 \rightarrow LUMO$. Τα κατεχόμενα MOs που συμμετέχουν σ' αυτές τις διεγέρσεις, $H-5$ και $H-3$ εντοπίζονται και τα δύο σε μεταλλικά κέντρα Pt του ενός εκ' των δύο μεταλλικών clusters, ενώ το LUMO εντοπίζεται, όπως αναφέρθηκε ήδη παραπάνω, τόσο στα άτομα μετάλλου Pt όσο και σε

ligands των clusters. Άρα, η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 439 nm μπορεί να αποδοθεί ως MLCT/MC. Η δεύτερη ηλεκτρονική μετάπτωση που εμφανίζεται στο φάσμα απορρόφησης του **4_Tl_4** στην ορατή περιοχή, που είναι και η εντονότερη από τις δύο, με μέγιστο στα 447 nm, προκύπτει από γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-1 \rightarrow LUMO$ και $HOMO \rightarrow L+1$. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.29 τα $H-1$ και $HOMO$ εντοπίζονται σε ligand του ενός από τα δύο μεταλλικά clusters, ενώ τα $LUMO$ και $L+1$ εντοπίζονται στα μεταλλικά κέντρα των clusters. Επομένως, η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 439 nm μπορεί να χαρακτηριστεί ως LMCT.

Το προσομοιωμένο φάσμα απορρόφησης του **5_Tl_5** εμφανίζει ένα σημαντικό αριθμό ηλεκτρονικών μεταπτώσεων (Σχήμα 3.27) από τις οποίες θα αναλύσουμε τις τρεις κυριότερες. Οι δύο από αυτές εμφανίζονται στο υπεριώδες τμήμα του φάσματος και συγκεκριμένα στα 320 και 394 nm και μια στο ορατό τμήμα του φάσματος στα 508 nm. Η χαμηλότερης ενέργειας ηλεκτρονική μετάπτωση στα 320 nm, η οποία είναι και η εντονότερη, προκύπτει σχεδόν εξολοκλήρου από την ηλεκτρονική διεγερση $H-2 \rightarrow L+2$ (Πίνακας 3.11). Το $H-2$ εντοπίζεται στα μεταλλικά κέντρα Pt (Σχήμα 3.28), ενώ το $L+1$ εντοπίζεται κυρίως στα γεφυρωτικά ligands. Επομένως η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 320 nm μπορεί να χαρακτηριστεί ως MLCT. Η δεύτερη κύρια ηλεκτρονική μετάπτωση στο υπεριώδες εμφανίζεται στα 394 nm και προκύπτει από το γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-7 \rightarrow LUMO$ και $H-6 \rightarrow L+1$. Το κατεχόμενο MOs που συμμετέχουν στις διεγέρσεις αυτές, $H-7$ και $H-6$, εντοπίζονται στα μεταλλικά κέντρα Pt των μεταλλικών clusters, ενώ το $LUMO$ εντοπίζεται στα γεφυρωτικά ligands (Σχήμα 3.29), ενώ το ίδιο ισχύει και για το $L+1$. Επομένως, η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 394 nm αποδίδεται ως επίσης MLCT, όπως και εκείνη στα 320 nm. Το φάσμα απορρόφησης του **5_Tl_5** εμφανίζει ακόμη μια ηλεκτρονική μετάπτωση στο ορατό τμήμα και συγκεκριμένα στα 508 nm. Η ηλεκτρονική αυτή μετάπτωση είναι η λιγότερο έντονη μεταξύ των τριών κυριότερων μεταπτώσεων και προκύπτει από το γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-1 \rightarrow LUMO$, $HOMO \rightarrow LUMO$ και $HOMO \rightarrow L+1$. Τα $HOMO$ και $H-1$ εντοπίζονται στα μεταλλικά κέντρα και τα γεφυρωτικά ligands (Σχήμα 3.29), ενώ τα μη κατεχόμενα MOs που συμμετέχουν στις διεγέρσεις εντοπίζονται στα γεφυρωτικά ligands. Επομένως, η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 508 nm αποδίδεται ως MLCT/LC.

Τέλος θα ανάλυσουμε το προσομοιωμένο φάσμα απορρόφησης του cluster **6_Tl_6**. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.27 το φάσμα απορρόφησης του **6_Tl_6** παρουσιάζει ένα μεγάλο αριθμό ηλεκτρονικών μεταπτώσεων από τις οποίες οι κυριότερες είναι τρεις: στα 322, 349 και 460 nm. Η χαμηλότερης ενέργειας ηλεκτρονική μετάπτωση στα 322 nm είναι η εντονότερη και προκύπτει κυρίως από την ηλεκτρονική διεγερση $H-4 \rightarrow L+2$. Από το Σχήμα 3.28 γίνεται

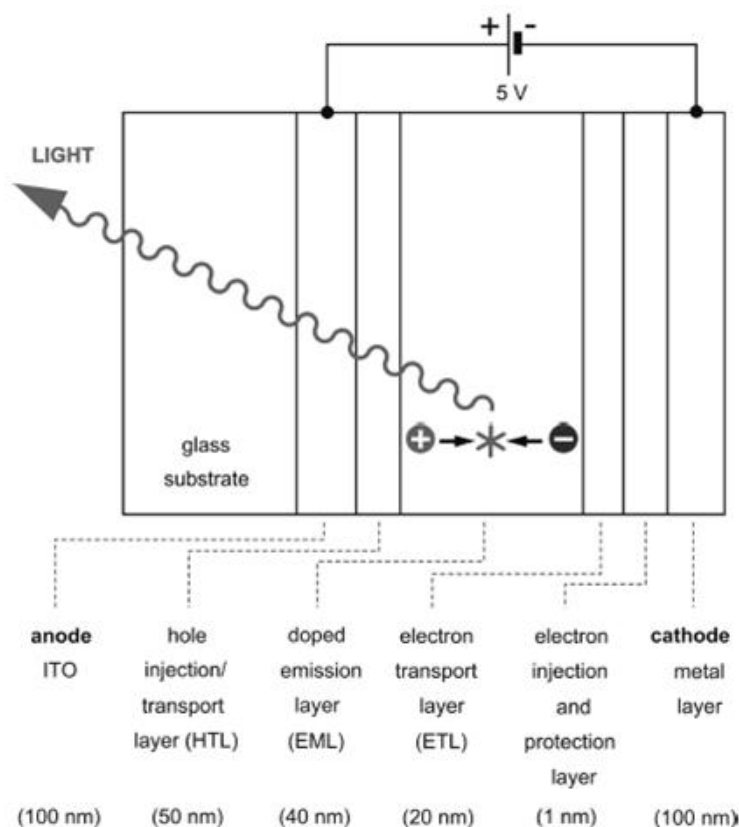
φανερό ότι το H-4 εντοπίζεται στα μεταλλικά κέντρα Pt των μεταλλικών clusters, ενώ το L+2 εντοπίζεται κυρίως στο κατιόν του Tl(I). Άρα, η εντονότερη ηλεκτρονική μετάπτωση του φάσματος απορρόφησης του **6_Tl_6** έχει χαρακτηριστικά MM'CT. Η επόμενη κύρια ηλεκτρονική μετάπτωση εμφανίζεται στα 349 nm και προκύπτει από το γραμμικό συνδυασμό των ηλεκτρονικών διεγέρσεων $H-2 \rightarrow L+2$ και $HOMO \rightarrow L+2$. Το H-2 και το HOMO εντοπίζονται κυρίως στα μεταλλικά κέντρα Pt των clusters, ενώ το L+2 εντοπίζεται κυρίως στο κατιόν του Tl(I). Επομένως, η ηλεκτρονική μετάπτωση στα 349 nm μπορεί να χαρακτηριστεί ως MM'CT. Η ηλεκτρονική μετάπτωση που εμφανίζει το **6_Tl_6** στα 460 nm προκύπτει από το συνδυασμό των διεγέρσεων $H-1 \rightarrow LUMO$ και $H-1 \rightarrow L+1$ και μπορεί να χαρακτηριστεί ως MLCT/MC.

3.4.6 Φωσφορισμός των clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$, και $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)^+$

Είναι γνωστό ότι στις σύγχρονες φωτοβολταϊκές συσκευές¹ (solar cells), στις οποίες το φως μετατρέπεται σε ηλεκτρισμό, καθώς επίσης και στις οργανικές διόδους εκπομπής ακτινοβολίας (OLEDs)², όπου συμβαίνει το αντίθετο φαινόμενο, γίνεται εκτεταμένη χρήση ενώσεων συναρμογής. Στο Σχήμα 3.30, για παράδειγμα, δίνεται η βασική διάταξη μιας συσκευής OLED.³

Όπως φαίνεται από στο Σχήμα 3.30, οι συσκευές OLED αποτελούνται από μια σειρά από επάλληλες υπέρλεπτες στοιβάδες, το πάχος των οποίων κυμαίνεται από 1 έως 100 nm. Οι στοιβάδες αυτές ψεκάζονται από διαλύματά τους ή εναποτίθενται υπό κενό πάνω σ' ένα υάλινο υπόστρωμα. Για να τεθεί σε λειτουργία η συσκευή OLED εφαρμόζεται μια διαφορά δυναμικού με αποτέλεσμα η άνοδος να εκπέμπει τις καλούμενες “θετικές οπές”. Η άνοδος αποτελείται συνήθως από ένα υλικό, το οποίο περιέχει σε μη στοιχειομετρική αναλογία, SnO_2 (10 - 20%) και In_2O_3 (90 - 80%). Το υλικό αυτό είναι γνωστό συνήθως με την ονομασία “οξείδιο του ινδίου – κασσιτέρου” (Indium-Tin Oxide, ITO). Οι εκπεμπόμενες “θετικές οπές” κινούνται στη συνέχεια διαμέσου της γειτονικής προς την άνοδο στοιβάδας η οποία καλείται “στοιβάδα έγχυσης/μεταφοράς θετικών οπών” (Hole Transport Layer, HTL). Από την αντίθετη πλευρά, υπάρχει ένα μέταλλο, κατάλληλα επιλεγμένο ώστε να έχει συγκεκριμένη συνάρτηση έργου, το οποίο παίζει το ρόλο της καθόδου. Κατά την εφαρμογή της διαφοράς δυναμικού, η κάθοδος εκπέμπει ηλεκτρόνια, τα οποία κινούνται διαμέσου της γειτονικής προς αυτήν στοιβάδας μεταφοράς ηλεκτρονίων (Electron Transport Layer, ETL). Έχει αποδειχθεί ότι, η προσθήκη μιας ακόμη υπέρλεπτης στοιβάδας LiF ή CsF, με πάχος μόλις ίσο με 1 nm, μεταξύ της καθόδου και της στοιβάδας ETL, μπορεί να επιταχύνει τη διαδικασία έγχυσης ηλεκτρονίων, ενώ παράλληλα εμποδίζει τυχόν χημικές αντιδράσεις μεταξύ της καθόδου και της ETL. Τελικώς, ηλεκτρόνια και “θετικές οπές” συναντώνται στη στοιβάδα εκπομπής φωτός (Emission Layer,

EML), όπου ενώνονται σχηματίζοντας μια διεγερμένη κατάσταση που ονομάζεται εξιτόνιο. Η αποδιέγερση του τελευταίου γίνεται με εκπομπή ακτινοβολίας. Όμως, στις συσκευές OLED προστίθενται συνήθως και δύο ακόμη στοιβάδες: Μια στοιβάδα που παρεμποδίζει τις απώλειες “θετικών οπών” (Hole-Blocking Layer, HBL) και μια αντίστοιχη που παρεμποδίζει τις απώλειες ηλεκτρονίων (Electron-Blocking Layer, EBL).



Σχήμα 3.30 Σχηματική παράσταση των στοιβάδων από τις οποίες αποτελείται συνήθως μια συσκευή OLED.

Ας σημειωθεί ότι η στοιβάδα εκπομπής φωτός, EML, αποτελούνταν μέχρι πριν από λίγα χρόνια από οργανικά πολυμερή, τα οποία φθορίζουν εκπέμποντας φως. Για το λόγο αυτό έχει επικρατήσει και ο όρος οργανικά ηλεκτρονικά. Τα τελευταία όμως χρόνια οι προσπάθειες των περισσότερων ερευνητών έχουν στραφεί στη χρήση ενώσεων συναρμογής και οργανομεταλλικών ενώσεων των μεταβατικών μετάλλων, τα οποία χρησιμοποιούνται ως πρόσμιξη στα οργανικά πολυμερή που ονομάζονται οργανικές μήτρες (organic matrices). Ο λόγος για τον οποίο γίνεται αυτό είναι ότι, με τη χρήση των ενώσεων των μεταβατικών μετάλλων μπορεί να επιτευχθεί εν δυνάμει τέσσερις φορές μεγαλύτερη απόδοση ηλεκτροφωταύγειας σε σύγκριση με οργανικά πολυμερή, χωρίς τέτοιου είδους πρόσμιξη.⁴ Αυτό συμβαίνει διότι οι ενώσεις των μεταβατικών μετάλλων και ειδικότερα εκείνες των μεταβατικών μετάλλων της δεύτερης και τρίτης σειράς

εμφανίζουν διασυστημική διασταύρωση (Intersystem Crossing, ISC) με αποτέλεσμα να αποδιεγείρονται από την πρώτη διεγερμένη τριπλή κατάσταση, T_1 . Κατά τον σχηματισμό των εξιτονίων το 25% είναι απλής κατάστασης και το 75% τριπλής κατάστασης. Στα οργανικά πολυμερή, που δεν εμφανίζουν διασυστημική διασταύρωση, τα εξιτόνια τριπλής κατάστασης, “χάνονται” εφόσον αποδιεγείρονται με τη μορφή θερμότητας και όχι ακτινοβολίας. Αντίθετα, στις ενώσεις των μεταβατικών μετάλλων, τόσο τα απλής όσο και τα τριπλής κατάστασης εξιτόνια αποδιεγείρονται με τη μορφή θερμότητας. Έτσι, στα οργανικά πολυμερή δίχως πρόσμιξη μόνον το 25% των σχηματιζόμενων εξιτονίων παράγει τελικά φως, ενώ σε εκείνα που περιέχουν ως πρόσμιξη κάποια ένωση μεταβατικού μετάλλου μπορεί δυνητικά να δώσουν φως και το 100% των σχηματιζόμενων εξιτονίων. Δηλαδή, με άλλα λόγια είναι δυνατό να επιτευχθεί με τον τρόπο αυτόν τέσσερις φορές μεγαλύτερη απόδοση σε φως.

Για το σκοπό αυτό, μελετήθηκε η πρώτη διεγερμένη τριπλή κατάσταση, T_1 , των τριγωνικών clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3$ με απώτερο στόχο την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με πιθανή μελλοντική χρήση κάποιου από αυτά ως πρόσμιξη σε συσκευές OLEDs. Μια διερεύνηση της σύγχρονης βιβλιογραφίας έδειξε ότι, ως προσμίξεις στη στοιβάδα EML των OLEDs έχουν μελετηθεί μέχρι τώρα μόνο μονοπυρηνικά σύμπλοκα των μεταβατικών μετάλλων, όπως π.χ. του Ir, Pt, Pd κ.λπ.

Η μελέτη της πρώτης διεγερμένης τριπλής κατάστασης T_1 είναι εξαιρετικής σημασίας σε ότι αφορά στην κατανόηση του φαινομένου του φωσφορισμού που εμφανίζουν κυρίως οι ενώσεις των στοιχείων μεταπτώσεως της δεύτερης και τρίτης σειράς. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με το νόμο του ενεργειακού χάσματος (energy gap law)⁵, η κβαντική απόδοση της φωταύγειας, Φ μειώνεται όταν μειώνεται η διαφορά ενέργειας μεταξύ των καταστάσεων S_0 και T_1 , $\Delta[E(T_1)-E(S_0)]$:

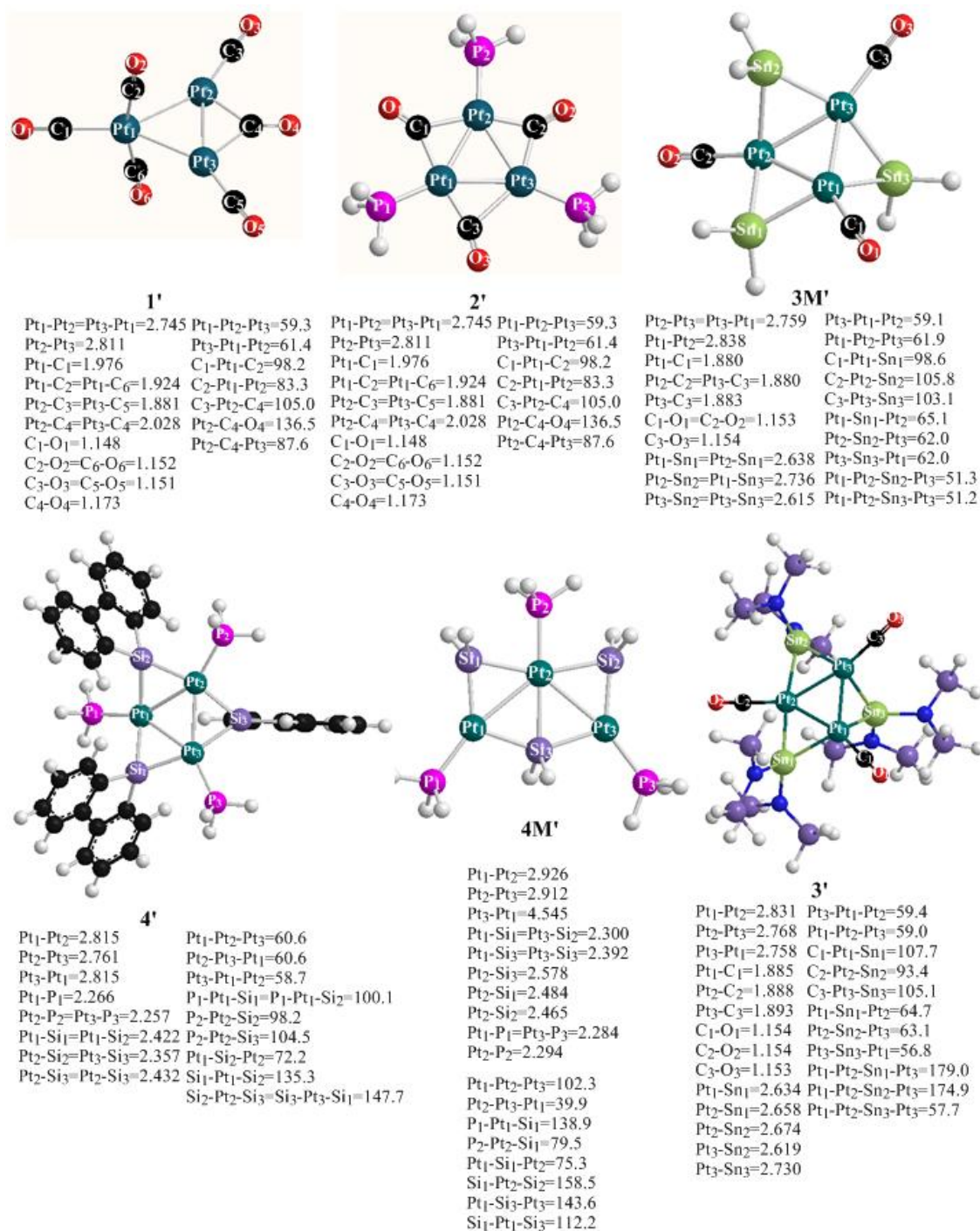
$$\Phi = k_r / k_r + k_{nr}$$

Στη μαθηματική διατύπωση του νόμου υπεισέρχεται και μια παράμετρος που εκφράζει τις δομικές μεταβολές που συμβαίνουν κατά τη διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ οι οποίες όσο μικρότερες είναι τόσο μικρότερη θα είναι και η k_{nr} .

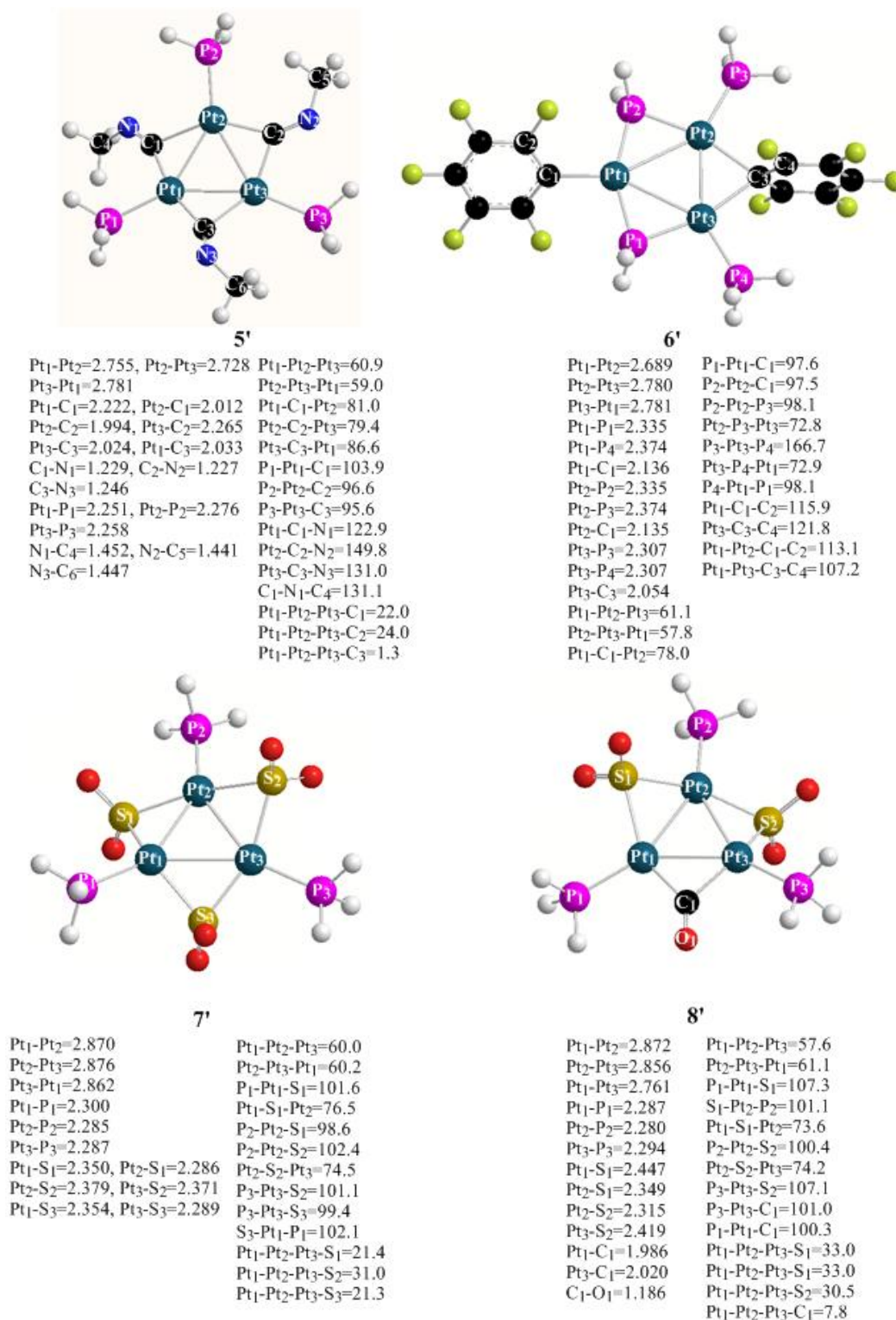
Στα Σχήματα 3.31, 3.32 και 3.33 δίνεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρική δομή των τριγωνικών clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3$ στην πρώτη διεγερμένη τριπλή κατάστασή τους, T_1 καθώς επίσης και επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι.

Με μια πρώτη ματιά στα σχήματα αυτά μας δείχνει ότι οι σημαντικότερες δομικές αλλαγές κατά την μετάβαση από την απλή διεγερμένη, S_0 στη πρώτη διεγερμένη τριπλή, T_1 κατάσταση συμβαίνουν στα clusters **1**, **3M** και **4M**, ενώ μικρότερες δομικές αλλαγές συμβαίνουν στα clusters **3**, **7** και **8**. Χαρακτηριστικές είναι οι δομικές αλλαγές που εμφανίζει το cluster **1**, του οποίου η

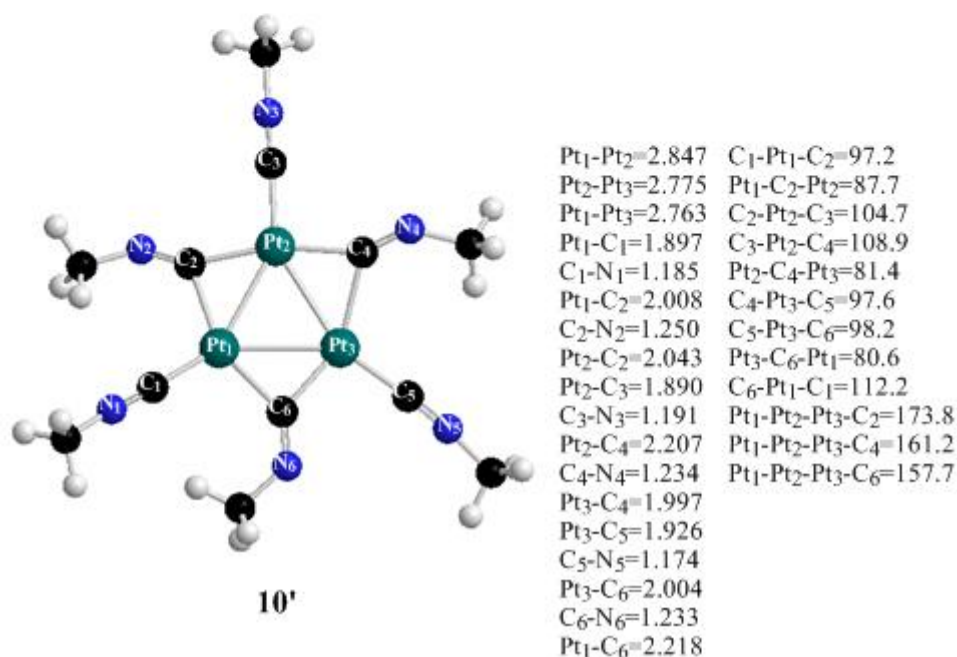
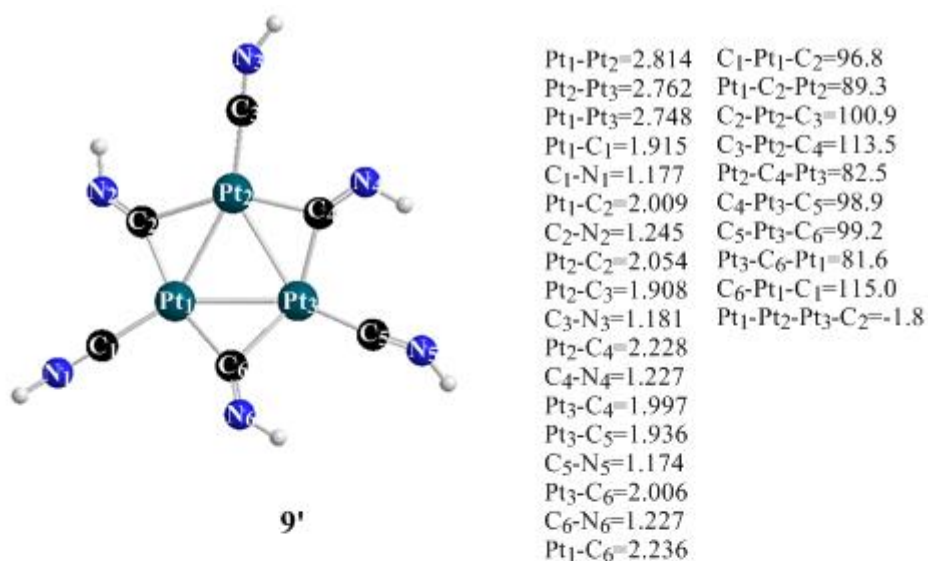
δομή στην κατάσταση T_1 είναι αρκετά διαφορετική από τη δομή που υιοθετεί στη θεμελιώδη του κατάσταση, S_0 . Συγκεκριμένα, στην κατάσταση, T_1 δύο από τα τρία γεφυρωτικά ligands προσανατολίζονται εκτός του επιπέδου του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου, ενώ δύο τερματικά ligands κáμπτονται προς την κατεύθυνση του τρίτου γεφυρωτικού ligand, το οποίο διατηρεί την αρχική του θέση. Ένα άλλο χαρακτηριστικό παράδειγμα, όπου έχουμε σημαντικές μεταβολές στη γεωμετρική δομή κατά τη διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ αποτελεί το cluster **4M**. Το τελευταίο, στην κατάσταση T_1 υιοθετεί μια δομή στην οποία ο τριγωνικός μεταλλικός δακτύλιος παύει να υφίσταται, δεδομένου ότι η διαμεταλλική απόσταση Pt_1-Pt_3 είναι ίση με 4.454 Å και το γεφυρωτικό ligand SiH_2 εισχωρεί μεταξύ των δύο μεταλλικών κέντρων Pt. Ακόμη, τα δύο από τα τρία τερματικά ligands φωσφίνης κáμπτονται προς την κατεύθυνση του γεφυρωτικού ligand SiH_2 . Οι πιο σημαντικές γεωμετρικές μεταβολές που παρατηρούνται κατά τη διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ αφορούν τα clusters **3M**, **3**, **4**, **7** και **8**. Οι μεταβολές αυτές αντιστοιχούν στη μετατόπιση των δύο από τα τρία γεφυρωτικά ligands εκτός του επιπέδου του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου και μάλιστα σε θέσεις εκατέρωθεν αυτού. Στον Πίνακα 3.12 δίνονται οι μεταβολές που υφίστανται επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι των τριγωνικών clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$. Από τα αποτελέσματα που δίνονται στον Πίνακα 3.12 φαίνεται ότι η μεταβολή των μηκών των διαμεταλλικών αποστάσεων Pt-Pt κυμαίνεται από 0.009 έως 0.123 Å, εκτός ορισμένων εξαιρέσεων, όπου η μεταβολή είναι πολύ μεγαλύτερη. Μια από αυτές τις εξαιρέσεις είναι το cluster **4M** για το οποίο μια από τις τρεις αποστάσεις Pt-Pt μεταβάλλεται κατά 1.804 Å κατά τη διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ με αποτέλεσμα, όπως αναφέραμε παραπάνω, το γεφυρωτικό ligand να εισχωρεί μεταξύ των δύο μεταλλικών κέντρων τα οποία παύουν να αλληλεπιδρούν.



Σχήμα 3.31 Βελτιστοποιημένη γεωμετρική δομή και επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι των clusters **1**, **2**, **3**, **3M**, **4**, και **4M** που υπολογίστηκαν στην αέρια φάση στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)**U**6-31G(d,p)(E) (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες δεσμών σε μοίρες).



Σχήμα 3.32 Βελτιστοποιημένη γεωμετρική δομή και επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι των clusters **5**, **6**, **7**, και **8** που υπολογίστηκαν στην αέρια φάση στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E) (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες δεσμών σε μοίρες).



Σχήμα 4.33 Βελτιστοποιημένη γεωμετρική δομή και επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι των clusters **9** και **10** που υπολογίστηκαν στην αέρια φάση στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E) (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες δεσμών σε μοίρες).

Μια ακόμη εξαίρεση αποτελεί το cluster **6** στο οποίο κατά τη διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ η αύξηση στα μήκη δύο δεσμών Pt-Pt φθάνει τα 0.2 Å περίπου. Η μεταβολή στα μήκη των δεσμών συναρμογής Pt-L των τερματικών ligands κατά τη διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ είναι κατά πολύ μικρότερη και κυμαίνεται από 0.001 έως 0.071 Å. Σε ότι αφορά στη μεταβολή των μηκών των δεσμών

συναρμογής Pt-X των γεφυρωτικών ligands αυτή είναι σχετικά μεγαλύτερη και κυμαίνεται από 0.004 έως 0.142 Å, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις, όπως π. χ. για το cluster **1** είναι μεγαλύτερη από 1 Å (Πίνακας 3.12). Κατά τη διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ οι γωνίες δεσμών <Pt-Pt-Pt μεταβάλλονται έως και 5° (εξαιρέση αποτελεί μόνον η γωνία <Pt₂-Pt₁-Pt₃ στο cluster **1**, η οποία, εξαιτίας της σοβαρής παραμόρφωσης των δύο γεφυρωτικών ligands, μεταβάλλεται κατά 21° περίπου). Οι υπόλοιπες γωνίες που δίνονται στον Πίνακα 3.12 και αφορούν στα ligands δεν μεταβάλλονται ιδιαίτερα εκτός από κάποιες εξαιρέσεις όπου η μεταβολή φθάνει έως και τις 36°.

Στα Σχήματα 3.34 έως 3.36 δίνεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρική δομή των clusters Pt₃(μ₂-L)₃(L')₃(μ₃-Tl)⁺ στην πρώτη διεγερμένη τριπλή κατάσταση τους, T₁ καθώς επίσης και επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι. Μια πρώτη εξέταση των σχημάτων αυτών μας δείχνει ότι η γεωμετρία των clusters Pt₃(μ₂-L)₃(L')₃(μ₃-Tl)⁺ δεν υφίσταται σημαντικές μεταβολές κατά τη διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$. Γενικά, οι δομικές αλλαγές των clusters Pt₃(μ₂-L)₃(L')₃(μ₃-Tl)⁺ κατά τη διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ είναι μικρότερες σε σύγκριση με εκείνες των αντίστοιχων clusters από τα οποία προέρχονται με την προσθήκη Tl(I). Εξαιρέσεις αποτελούν τα clusters **4M_Tl** και **10_Tl** για τα οποία παρατηρείται μια σημαντική παραμόρφωση του τριγωνικού μεταλλικού cluster τους. Γενικότερα, για όλα τα clusters Pt₃(μ₂-L)₃(L')₃(μ₃-Tl)⁺ οι δομικές αλλαγές που παρατηρούνται εντοπίζονται στα γεφυρωτικά ligands, τα οποία κατά τη διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ παύουν να βρίσκονται στο επίπεδο του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου. Το φαινόμενο αυτό είναι περισσότερο έντονο στα clusters **3M_Tl**, **4M_Tl**, **5** και **8**, όπου τα γεφυρωτικά ligands αναστηλώνονται πάνω και κάτω από το δακτύλιο. Πολύ σημαντική είναι επίσης και η μεταβολή της σχετικής θέσης του Tl(I) ως προς τον τριγωνικό μεταλλικό δακτύλιο: Κατά την μετάβαση στην κατάσταση T₁ μεταβάλλεται τόσο η απόστασή του από το κέντρο του μεταλλικού δακτυλίου, Tl-cd όσο και η γωνία <Tl-cd-Pt. Από τον Πίνακα 3.13 φαίνεται ότι η μεταβολή της απόστασης Tl-cd ξεκινά από 0.03 και φθάνει έως και τα 1.271 Å, ενώ η γωνία <Tl-cd-Pt μεταβάλλεται από 3 έως και 46° με εξαίρεση τα clusters **1_Tl** και **4_Tl** στα οποία η μεταβολή είναι 0 και μόλις 0.3° αντίστοιχα. Ως αποτέλεσμα, για παράδειγμα στην κατάσταση T₁ των clusters **7_Tl** και **8_Tl** το κατιόν του Tl(I) ουσιαστικά αλληλεπιδρά πολύ χαλαρά δεδομένου ότι οι απόστασης Tl-cd είναι 4.447 και 4.437 Å.

Πίνακας 3.13 Μεταβολή επιλεγμένων γεωμετρικών παραμέτρων των clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)^+$ κατά τη διεγερση $S_0 \rightarrow T_1$ που υπολογίστηκαν στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E).^α

Parameter	1_Tl	2_Tl	3_Tl	3M_Tl	4_Tl	4M_Tl	5_Tl	6_Tl	7_Tl	8_Tl	9_Tl	10_Tl
Pt ₁ -Pt ₂	0.009	0.006	-0.052	-0.020	0.049	0.057	0.084	0.018	0.077	0.007	0.032	0.053
Pt ₂ -Pt ₃	0.009	0.002	-0.060	0.001	0.035	0.057	0.042	0.009	0.044	0.108	0.017	0.050
Pt ₃ -Pt ₁	0.009	0.092	-0.086	-0.020	0.049	0.975	0.069	-0.049	0.041	0.038	0.013	0.042
Pt-L ₁	0.002	-0.010	-0.002	-0.002	-0.009	0.000	0.056	0.019	-0.016	-0.013	-0.019	-0.023
Pt-L ₂	0.002	-0.011	0.005	-0.002	-0.008	0.019	-0.021	-0.020	-0.003	-0.015	0.011	-0.018
Pt-L ₃	0.002	0.031	0.000	-0.020	-0.008	0.019	-0.019	0.042	-0.017	-0.001	-0.008	0.033
Pt ₁ -X ₁	0.012	-0.082	0.051	0.025	-0.008	-0.049	0.092	0.061	0.026	0.011	-0.073	-0.050
Pt ₂ -X ₁	0.012	0.045	-0.015	-0.016	-0.010	0.012	-0.115	-0.056	0.026	0.051	-0.058	-0.089
Pt ₂ -X ₂	0.012	-0.075	-0.016	0.049	0.029	0.014	-0.130	0.019	-0.056	-0.029	0.194	0.117
Pt ₃ -X ₂	0.012	-0.082	0.018	0.049	0.029	-0.052	0.961	0.002	0.014	-0.020	-0.130	-0.124
Pt ₃ -X ₃	0.012	0.512	0.007	-0.016	-0.010	-0.011	-0.032	0.071	0.018	0.045	0.154	-0.116
Pt ₁ -X ₃	0.012	-0.178	0.000	0.025	-0.008	-0.014	-0.108	0.031	-0.056	-0.070	-0.128	0.884
Tl-cd	-0.272	0.231	0.214	0.500	-0.031	-0.086	0.475	-0.110	1.271	1.202	0.252	0.471
<Pt ₁ -Pt ₂ -Pt ₃	0.00	2.10	0.00	-0.30	0.20	23.10	0.10	-1.50	-0.40	-0.40	-0.30	0.20
<Pt ₂ -Pt ₃ -Pt ₁	0.00	-1.00	0.50	-0.30	0.20	-11.60	0.70	-5.90	0.80	-1.70	0.50	0.20
<Pt ₂ -Pt ₁ -Pt ₃	0.00	-1.10	-0.40	0.50	-0.40	-11.60	-0.80	7.40	-0.40	2.10	-0.10	-0.20
<Pt-X ₁ -Pt	-0.20	1.00	-1.80	-0.60	0.00	2.30	3.40	0.30	-13.70	-0.90	4.30	3.80
<X ₁ -Pt-X ₂	-0.90	-11.30	-52.50	-21.80	-0.70	-5.50	8.60	3.70	0.60	-25.00	-17.50	-22.80
<X ₁ -Pt-L ₁	0.10	3.00	15.10	6.70	0.70	-7.60	-10.70	-6.10	4.00	8.40	0.40	1.00
<Tl-cd-Pt ₁	0.00	15.50	-3.20	46.70	0.10	-6.80	35.20	-12.10	6.80	10.50	-9.40	-20.10

^α Θετικό πρόσημο σημαίνει αύξηση και αρνητικό πρόσημο μείωση της γεωμετρικής παραμέτρου.

Η μεταβολή των διαμεταλλικών αποστάσεων Pt-Pt κυμαίνεται γενικά μεταξύ 0.001 και 0.108 Å, με εξαίρεση το cluster **4M_T1** στο οποίο η διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ προκαλεί επιμήκυνση ενός εκ' των τριών δεσμών Pt-Pt κατά 0.975 Å. Πολύ μικρή μεταβολή παρατηρείται ακόμη στα μήκη δεσμών συναρμογής Pt-L των τερματικών ligands, η οποία φθάνει το πολύ έως και 0.056 Å. Το ίδιο ισχύει σε γενικές γραμμές και για τα μήκη των δεσμών συναρμογής Pt-X των γεφυρωτικών ligands, με εξαίρεση τα clusters **5_T1** και **10_T1** στα οποία κάποιοι από αυτούς επιμηκύνονται κατά 0.961 και 0.884 Å, αντίστοιχα.

Σε ότι αφορά στις γωνίες <Pt-Pt-Pt όπως βλέπουμε από τον Πίνακα 3.13 μεταβάλλονται ελάχιστα με εξαίρεση το cluster **4M_T1**, στο οποίο η μεταβολή των γωνιών αυτών φθάνει ακόμη και τις 23°. Οι υπόλοιπες γωνίες που δίνονται στον Πίνακα 3.13 φαίνεται ότι μεταβάλλονται κατά πολύ περισσότερο με εξαίρεση τα clusters **1_T1** και **4_T1**.

Εκτός όμως από τις αλλαγές στη γεωμετρία των ενώσεων κατά τη διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$, σημαντικό ρόλο στο φωσφορισμό παίζει και η ενεργειακή διαφορά των δύο αυτών καταστάσεων. Στον Πίνακα 3.14 δίνεται το ενεργειακό χάσμα, E_0 μεταξύ της θεμελιώδους κατάστασης, S_0 και της πρώτης τριπλής διεγερμένης κατάστασης, T_1 τόσο για τα “ελεύθερα” τριγωνικά clusters όσο και για τα clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)^+$. Εξέταση των αποτελεσμάτων που δίνονται στον Πίνακα 3.14 μας δείχνει ότι η μεγαλύτερη τιμή E_0 υπολογίζεται για το cluster **2**, ενώ η μικρότερη για το **3M**. Για τα τριγωνικά clusters η E_0 υπολογίζεται ότι αυξάνεται σύμφωνα με τη σειρά:

$$3M < 4 < 4M < 3 < 6 < 7 < 8 < 10 < 9 < 1 < 5 < 2$$

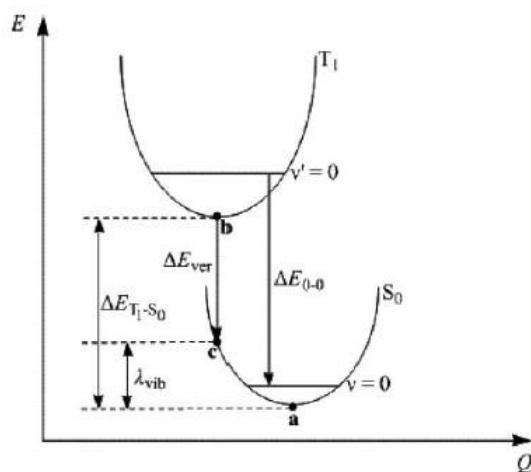
Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη τον νόμο χάσματος ενέργειας, η σταθερά της ταχύτητας αποδιέγερσης χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας, k_{nr} αναμένεται να μειώνεται σύμφωνα με την ίδια σειρά. Με βάση τη σταθερά k_{nr} προβλέπεται ότι το πιο αποτελεσματικό τριγωνικό cluster για φωσφορισμό θα είναι το **2**. Στον Πίνακα 3.14 δίνεται η E_0 και για τα clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)^+$. Η προσθήκη του Tl(I) προκαλεί, όπως φαίνεται, αύξηση της E_0 για τα clusters **1**, **3M**, **4M** και **6**, ενώ προκαλεί μείωση για τα clusters **2**, **5**, **7**, **8**, **9** και **10**. Η αύξηση της E_0 ακολουθεί τη σειρά:

$$3M_T1 < 7_T1 < 3_T1 < 8_T1 < 4M_T1 < 10_T1 < 5_T1 < 6_T1 < 9_T1 < 2_T1 < 4_T1 < 1_T1$$

Επομένως, το πιο αποτελεσματικό cluster $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)^+$ για φωσφορισμό θα είναι το **1_T1** και το λιγότερο αποτελεσματικό το **3M_T1**.

Στον Πίνακα 3.14 δίνεται και μια σειρά από άλλες ενεργειακές παραμέτρους οι οποίες είναι σχετικές με το φωσφορισμό. Οι ενεργειακές αυτές παράμετροι είναι η μεταβατική ενέργεια 0-0, E_{00} που είναι η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δονητικών επιπέδων $v=0$ των καταστάσεων S_0 και

T_1 , η κάθετη ενέργεια εκπομπής, E_{VE} που είναι η ενέργεια της κατάστασης S_0 στη γεωμετρία της T_1 , και η ενέργεια αναδιοργάνωσης βασικής κατάστασης, λ_{vib} . Όλες οι ενεργειακές αυτές παράμετροι περιγράφονται σχηματικά παρακάτω. Η μεταβατική ενέργεια 0-0, E_{00} εμφανίζεται στο σημείο που τέμνεται η καμπύλη του δονητικού φάσματος απορρόφησης με εκείνην του δονητικού φάσματος εκπομπής μιας ένωσης. Όπως βλέπουμε από τον Πίνακα 3.14 η E_{00} για τα τριγωνικά clusters εμφανίζεται στην περιοχή μεταξύ 1.59 και 2.19 eV (ή μεταξύ 566 και 780 nm). Δηλαδή, προβλέπεται ότι η E_{00} για τα δονητικώς επιλυθέντα φάσματα των τριγωνικών clusters θα εμφανίζεται για τα περισσότερα από αυτά στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Εξαιρεση αποτελεί το cluster **3M** για το οποίο υπολογίζεται ότι η E_{00} θα εμφανίζεται στο υπέρυθρο και συγκεκριμένα στα 918 nm.



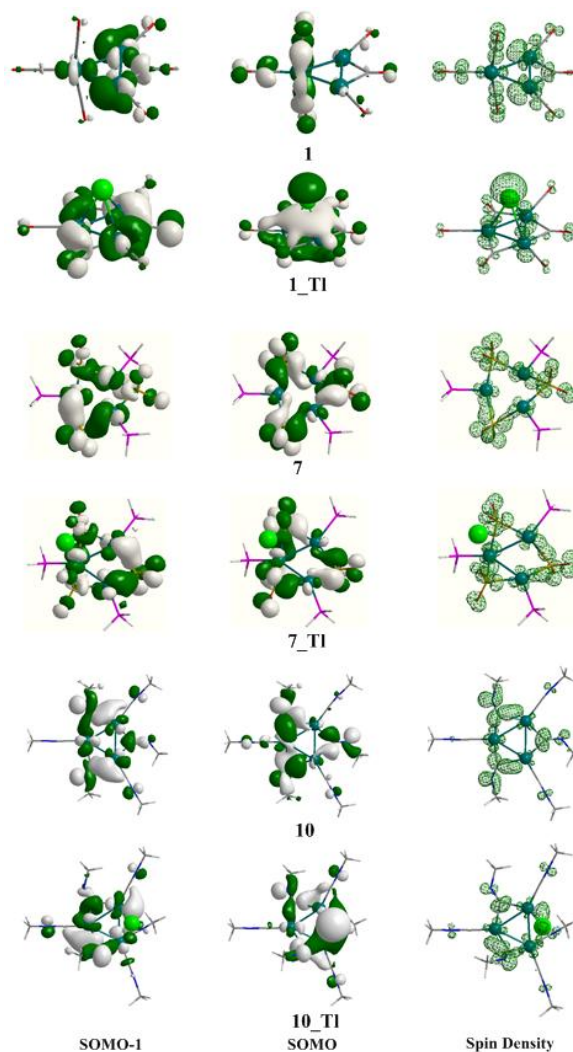
Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3.14, η E_{00} για τα clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3(\mu_3-Tl)^+$ κυμαίνεται μεταξύ 1.45 και 3.14 eV, δηλαδή προβλέπεται ότι θα εμφανίζεται στο ορατό. Εξαιρεση αποτελεί το cluster **1_Tl** για το οποίο προβλέπεται ότι η E_{00} θα εμφανίζεται οριακά στο υπεριώδες (394 nm) και για το **3M_Tl** οριακά στο υπέρυθρο (855 nm). Μια ακόμη παράμετρος που δίνεται στον Πίνακα 3.14 είναι η E_{VE} , η οποία θεωρείται ότι αντιστοιχεί στο μέγιστο του φάσματος εκπομπής μιας ένωσης. Σύμφωνα με την παράμετρο E_{VE} προβλέπεται ότι όλα τα τριγωνικά clusters θα εκπέμπουν στο υπέρυθρο (IR emitters), ενώ ορισμένα από αυτά, όπως π. χ. το **1** αναμένεται να εκπέμπει στο άπω υπέρυθρο (Far IR). Επομένως, οι ενώσεις αυτές εμφανίζουν πιθανότητες χρήσης τους σε διάφορες συσκευές, όπως για παράδειγμα σε θερμικές κάμερες IR. Τέλος, στον Πίνακα 3.14 δίνεται και η παράμετρος λ_{vib} που για τα τριγωνικά clusters που κυμαίνεται από 0.44 έως 642 nm αντίστοιχα. Η λ_{vib} κυμαίνεται από 0.12 έως 1.62 eV και είναι μεγαλύτερη για το **4M_Tl** και μικρότερη για το **1_Tl**. eV και αντικατοπτρίζει την ένταση των δομικών διαφορών μεταξύ των καταστάσεων S_0 και T_1 (όσο μικρότερη τόσο μικρότερες οι δομικές διαφορές). Για τα clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L)_3(\mu_3-Tl)^+$ η E_{VE} κυμαίνεται από 0.13 έως και 3.04 eV (Πίνακας 3.14).

Πίνακας 4.14 Ενεργειακές παράμετροι (eV) σχετικές με το φωσφορισμό των clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3$ και $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3(\mu_3\text{-Tl})^+$ στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) $\cup$ 6-31G(d,p) $\cup$ SRLC(Tl).

Cluster	E_0	E_{00}	E_{VE}	λ_{vib}
1	2.01	2.01	0.08	1.93
2	2.19	2.19	1.55	0.64
3	1.76	1.76	0.75	1.01
3M	1.35	1.35	0.46	0.89
4	1.59	0.55	1.63	1.08
4M	1.63	1.63	0.49	2.12
5	2.09	2.09	1.14	0.95
6	1.78	1.78	1.18	0.59
7	1.84	1.84	1.40	0.44
8	1.93	1.93	1.18	0.75
9	1.96	1.96	1.22	0.74
10	1.94	1.99	1.27	0.72
1_Tl	3.16	3.14	3.04	0.12
2_Tl	1.99	1.97	1.25	0.74
3_Tl	1.59	1.58	0.52	1.07
3M_Tl	1.49	1.45	0.36	1.13
4_Tl	2.22	2.30	1.93	0.37
4M_Tl	1.76	1.70	0.13	1.62
5_Tl	1.79	1.76	0.41	1.37
6_Tl	1.79	1.70	0.57	1.22
7_Tl	1.58	1.53	1.17	0.42
8_Tl	1.75	1.70	1.16	0.59
9_Tl	1.96	1.86	1.24	0.71
10_Tl	1.76	1.73	0.51	1.25

Δηλαδή, τα περισσότερα clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3(\mu_3\text{-Tl})^+$ προβλέπεται ότι θα εκπέμπουν στο υπέρυθρο, με εξαίρεση μόνον τα **1_Tl** και **4_Tl**, τα οποία θα εκπέμπουν στο ορατό και συγκεκριμένα στα 408 και 642 nm, αντίστοιχα. Η λ_{vib} κυμαίνεται από 0.12 έως 1.62 eV και είναι μεγαλύτερη για το **4M_Tl** και μικρότερη για το **1_Tl**.

Στοχεύοντας στην περαιτέρω διερεύνηση των ιδιοτήτων της πρώτης διεγερμένης τριπλής κατάστασης T_1 των clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3$ και $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3(\mu_3\text{-Tl})^+$ υπολογίσαμε την πυκνότητα spin κατά Mulliken της κατάστασης αυτής. Στο Σχήμα 3.37 δίνεται η πυκνότητα spin κατά Mulliken για αντιπροσωπευτικές ενώσεις, όπως είναι οι **1**, **1_Tl**, **7**, **7_Tl**, **10** και **10_Tl**.



Σχήμα 3.37 Τρισδιάστατα γραφήματα της πυκνότητας spin κατά Mulliken, του SOMO και SOMO-1 επιλεγμένων ενώσεων στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) ∪ 6-31G(d,p)(E).

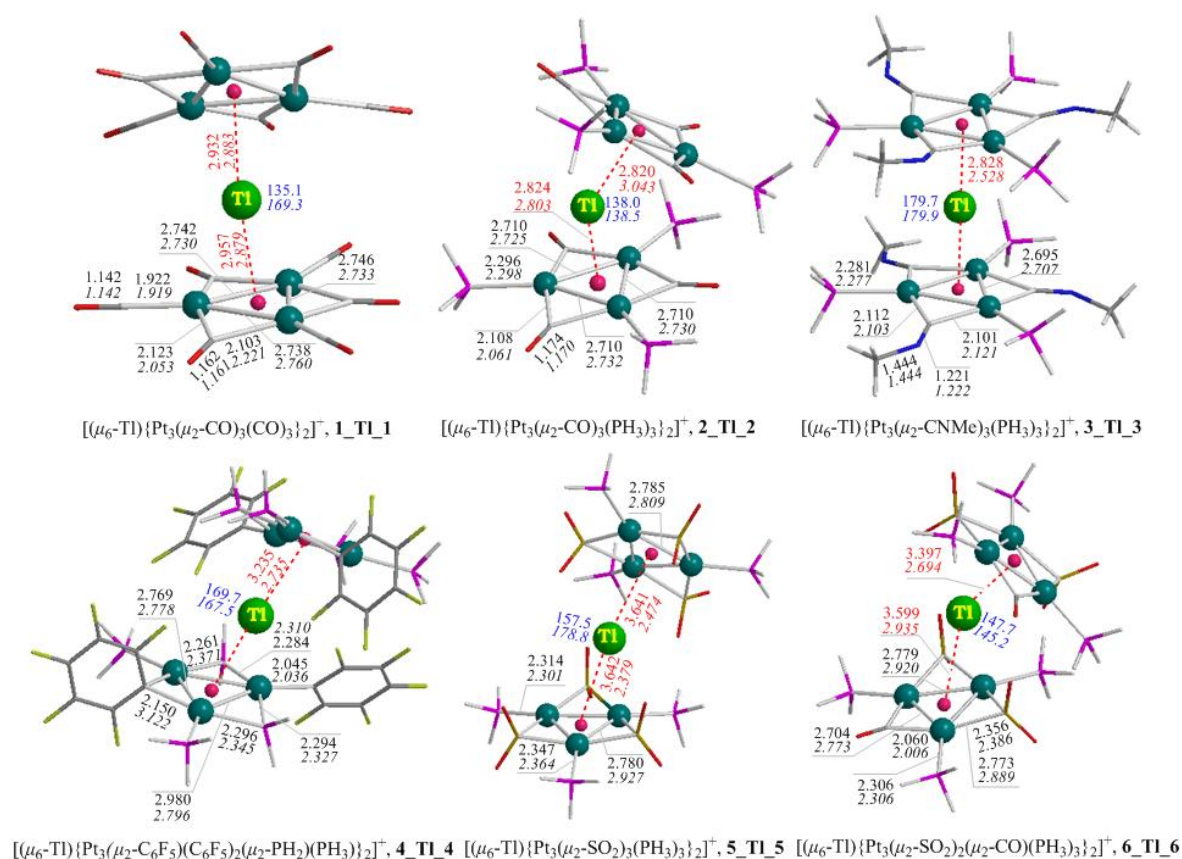
Μια εξέταση του Σχήματος 3.37 μας δείχνει ότι η πυκνότητα spin εντοπίζεται κυρίως στα μεταλλικά κέντρα Pt του τριγωνικού δακτυλίου των clusters καθώς επίσης και στα γεφυρωτικά ligands. Εξαιρεση αποτελεί το cluster **1_{Tl}** στο οποίο υπάρχει ένας επιπλέον εντοπισμός της πυκνότητας spin στο κατιόν του Tl(I). Εξετάζοντας τα σχήματα των SOMO και SOMO-1 προκύπτει ότι η πυκνότητα spin μπορεί κατά προσέγγιση να προκύψει από το άθροισμα των SOMO και SOMO-1. Επομένως, κατά την αποδιέγερση $T_1 \rightarrow S_0$ η πόλωση spin θα περιλαμβάνει σχηματισμό ζεύγους ηλεκτρονίων από τα μονήρη ηλεκτρόνια των SOMO και SOMO-1, εφόσον για την απλή θεμελιώδη κατάσταση S_0 η πυκνότητα spin είναι ομοιόμορφα μηδέν σε όλη την έκταση του μορίου. Άρα, το πιθανότερο είναι ότι πράγματι ο φωσφορισμός των ενώσεων αυτών λαμβάνει χώρα από την κατάσταση T_1 και όχι από κάποια άλλη ανώτερη σε ενέργεια τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_n .

Ένας ακόμη τρόπος για να μελετηθεί η πρώτη τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_1 είναι με τον υπολογισμό της κατανομής ηλεκτρονικής πυκνότητας. Για το σκοπό αυτό υπολογίσθηκε η κατανομή της ηλεκτρονικής πυκνότητας για τις καταστάσεις S_0 και T_1 με τη μέθοδο NBO. Η κατανομή των φυσικών ατομικών φορτίων στα άτομα των clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$ και $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)^+$ στις καταστάσεις S_0 και T_1 δίνεται στα Σχήματα Π1-Π6 του Παραρτήματος Ι. Η ανάλυση NBO δείχνει ότι σε όλα τα clusters κατά τη διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ η ηλεκτρονική πυκνότητα μεταφέρεται από τα μεταλλικά κέντρα Pt προς τα ligands και επομένως η κατάσταση T_1 χαρακτηρίζεται ως 3MLCT . Εξαιρέσεις αποτελούν τα clusters **1** και **3** στα οποία συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο, δηλαδή έχουμε μεταφορά φορτίου από τα ligands προς τα μεταλλικά κέντρα Pt και η κατάσταση T_1 χαρακτηρίζεται ως 3LMCT .

Σε ότι αφορά στα clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)^+$ κατά τη διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ παρατηρείται ότι το κατιόν $Tl(I)$ κερδίζει ηλεκτρονική πυκνότητα, με εξαίρεση τα **3M_T1** και **6_T1** στα οποία το $Tl(I)$ χάνει ηλεκτρονική πυκνότητα. Όλα τα μεταλλικά κέντρα Pt του **1_T1** στην κατάσταση T_1 φαίνεται ότι κερδίζουν ηλεκτρονική πυκνότητα (Σχήμα Π1), ενώ εκείνα των clusters **4M_T1** και **7_T1** φαίνεται ότι χάνουν ηλεκτρονική πυκνότητα (Σχήματα Π2 και Π3). Κατά τη διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ στα clusters **3M_T1**, **5_T1** και **6_T1** δύο μεταλλικά κέντρα Pt κερδίζουν ηλεκτρονική πυκνότητα, ενώ το τρίτο από αυτά χάνει. Ακριβώς το αντίθετο συμβαίνει στα clusters **2_T1**, **3_T1**, **4_T1**, **8_T1** και **9_T1**. Τέλος, κατά τη διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ του cluster **10_T1** παρατηρείται ότι ένα μεταλλικό κέντρο Pt χάνει ηλεκτρονική πυκνότητα, ενώ τα υπόλοιπα δύο καθώς επίσης και το κατιόν του $Tl(I)$ κερδίζουν ηλεκτρονική πυκνότητα (Σχήμα Π6).

3.4.7 Φωσφορισμός των clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)]\}^+$

Ως συνέχεια της μελέτης του φωσφορισμού των ελεύθερων τριγωνικών clusters και των clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)^+$ που σχηματίζουν με Tl(I), επεκτείνουμε τη μελέτη της ιδιότητας αυτής και για τα clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)]\}^+$. Στο Σχήμα 3.38 δίνεται η βελτιστοποιημένη γεωμετρία ορισμένων clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)]\}^+$, καθώς επίσης και επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι τόσο της κατάστασης T_1 όσο και της S_0 για λόγους σύγκρισης.



Σχήμα 3.38 Βελτιστοποιημένη γεωμετρική δομή και επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι (αριθμοί σε πλάγια γραφή) των clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)]\}^+$ στην κατάσταση T_1 , που υπολογίστηκαν στην αέρια φάση στο επίπεδο θεωρίας B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E) (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες δεσμών σε °).

Στον Πίνακα 3.15 δίνεται η αριθμητική διαφορά μεταξύ των τιμών των επιλεγμένων γεωμετρικών παραμέτρων που υπολογίζονται για τις καταστάσεις S_0 και T_1 που δίνονται στο Σχήμα 3.38, ενώ στον Πίνακα 3.16 δίνεται η απόλυτη τιμή της.

Πίνακας 3.15 Αριθμητική διαφορά μεταξύ των τιμών επιλεγμένων γεωμετρικών παραμέτρων των clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ στην κατάσταση S_0 και των αντίστοιχων τιμών στην κατάσταση T_1 που υπολογίστηκαν στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) $\cup$ 6-31G(d,p)(E).^a

Parameter	1_T1_1	2_T1_2	3_T1_3	4_T1_4	5_T1_5	6_T1_6
Pt ₁ -Pt ₂	0.005	-0.009	-0.012	-0.009	-0.028	-0.108
Pt ₂ -Pt ₃	0.016	-0.02	-0.012	-0.428	-0.03	-0.136
Pt ₃ -Pt ₁	-0.018	-0.016	-0.012	0.184	-0.017	-0.074
Pt-L ₁	-0.01	-0.002	0.004	-0.024	-0.004	0.009
Pt-L ₂	0.004	0.003	0.003	0.009	-0.014	-0.004
Pt-L ₃	0.002	-0.023	0.002	-0.04	-0.015	0.028
Pt ₁ -X ₁	0.074	-0.083	-0.02	-0.121	-0.048	-0.046
Pt ₂ -X ₁	-0.117	0.06	0.009	0.009	-0.038	-0.011
Pt ₂ -X ₂	-0.097	0.017	-0.018	-0.036	-0.022	-0.036
Pt ₃ -X ₂	0.051	-0.009	0.009	-0.028	-0.041	-0.129
Pt ₃ -X ₃	-0.013	0.042	-0.018	0.134	-0.026	0.002
Pt ₁ -X ₃	0.027	-0.099	0.008	-0.015	-0.017	0.054
Cd-Tl	0.078	-0.223	0.3	0.5	1.167	0.703
<Pt ₁ -Pt ₂ -Pt ₃	-0.7	0	0	7	0.3	1
<Pt ₂ -Pt ₃ -Pt ₁	0.2	0.2	0	-7.3	-0.1	0
<Pt ₂ -Pt ₁ -Pt ₃	0.5	-0.1	0	0.3	-0.2	-1
<Pt-X ₁ -Pt	1.3	0.2	-0.2	-5.2	0.7	-2.3
<X ₁ -Pt-X ₂	6.1	-3.6	1.4	8.7	-5.9	-2.1
<X ₁ -Pt-L ₁	-0.7	-0.7	9.1	4.1	2.5	1.8
<Tl-Cd-Pt ₁	-17.3	3.2	0.2	-2.6	9.7	-20.8

^a Θετικό πρόσημο σημαίνει αύξηση και αρνητικό μείωση της γεωμετρικής παραμέτρου.

Γενικά, όπως φαίνεται τόσο από το Σχήμα 3.38 όσο και από τους Πίνακες 3.15 και 3.16, η μετάβαση από την θεμελιώδη κατάσταση S_0 στην τριπλή πρώτη διεγερμένη κατάσταση T_1 στα clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ δεν προκαλεί μεγάλες μεταβολές στις γεωμετρικές τους παραμέτρους.

Πίνακας 3.16 Απόλυτη τιμή της αριθμητικής διαφοράς μεταξύ των τιμών επιλεγμένων γεωμετρικών παραμέτρων των clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ στην κατάσταση S_0 και των αντίστοιχων τιμών στην κατάσταση T_1 που υπολογίστηκαν στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) $\cup$ 6-31G(d,p)(E).

Parameter	1_Tl_1	2_Tl_2	3_Tl_3	4_Tl_4	5_Tl_5	6_Tl_6
Pt ₁ -Pt ₂	0.005	0.009	0.012	0.009	0.028	0.108
Pt ₂ -Pt ₃	0.016	0.02	0.012	0.428	0.03	0.136
Pt ₃ -Pt ₁	0.018	0.016	0.012	0.184	0.017	0.074
Pt-L ₁	0.01	0.002	0.004	0.024	0.004	0.009
Pt-L ₂	0.004	0.003	0.003	0.009	0.014	0.004
Pt-L ₃	0.002	0.023	0.002	0.04	0.015	0.028
Pt-X ₁	0.074	0.083	0.02	0.121	0.048	0.046
Pt ₂ -X ₁	0.117	0.06	0.009	0.009	0.038	0.011
Pt ₂ -X ₂	0.097	0.017	0.018	0.036	0.022	0.036
Pt ₃ -X ₂	0.051	0.009	0.009	0.028	0.041	0.129
Pt ₃ -X ₃	0.013	0.042	0.018	0.134	0.026	0.002
Pt ₁ -X ₃	0.027	0.099	0.008	0.015	0.017	0.054
Tl-cd	0.078	0.223	0.3	0.5	1.167	0.703
<Pt ₁ -Pt ₂ -Pt ₃	0.7	0	0	7	0.3	1
<Pt ₂ -Pt ₃ -Pt ₁	0.2	0.2	0	7.3	0.1	0
<Pt ₂ -Pt ₁ -Pt ₃	0.5	0.1	0	0.3	0.2	1
<Pt-X ₁ -Pt	1.3	0.2	0.2	5.2	0.7	2.3
<X ₁ -Pt-X ₂	6.1	3.6	1.4	8.7	5.9	2.1
<X ₁ -Pt-L ₁	0.7	0.7	9.1	4.1	2.5	1.8
<Tl-Cd-Pt ₁	17.3	3.2	0.2	2.6	9.7	20.8

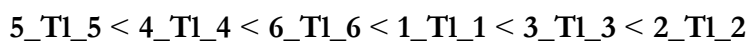
Τα μήκη των δεσμών Pt-Pt κατά τη διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ βλέπουμε ότι στις περισσότερες περιπτώσεις συρρικνώνονται, αλλά η συρρίκνωση αυτή είναι σχετικά μικρή κυμαινόμενη από 0.009 έως 0.028 Å. Εξαιρέση αποτελούν τα clusters **1_Tl_1**, **4_Tl_4** και **6_Tl_6**. Για το **1_Tl_1** παρατηρείται μια αύξηση του μήκους δύο από τους τρεις δεσμούς Pt-Pt, ενώ για τα **4_Tl_4** και **6_Tl_6** η μείωση του μήκους αυτών των δεσμών είναι αρκετά μεγάλη φτάνοντας έως και τα 0.419 Å.

Η μεταβολή του μήκους των δεσμών συναρμογής Pt-L των τερματικών ligands κατά τη διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ είναι κατά πολύ μικρότερη φθάνοντας το πολύ τα 0.028 Å (Πίνακας 3.16), ενώ άλλα από αυτά μειώνονται και άλλα αυξάνονται (Πίνακας 3.15). Αντίθετα, η μεταβολή του μήκους Pt-X των γεφυρωτικών ligands είναι αρκετά μεγαλύτερη, φθάνοντας για το δεσμό Pt₃-X₂ του **3_Tl_3** τα 0.162 Å. Και στην περίπτωση των δεσμών συναρμογής που σχηματίζουν τα γεφυρωτικά ligands με τα μεταλλικά κέντρα Pt η διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ προκαλεί είτε αύξησή τους είτε μείωσή τους.

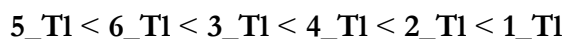
Η μεγαλύτερη μεταβολή μήκους δεσμού κατά τη διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ στα clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)]\}^+$ παρατηρείται για τους δεσμούς του κατιόντος Tl(I) με τους μεταλλικούς δακτυλίους των clusters. Όλες οι αποστάσεις Tl-*cd* αυξάνονται έως και 0.6 Å με εξαίρεση μόνον το cluster **2_Tl_2** για το οποίο η αύξηση είναι πολύ μικρή και ίση με 0.008 Å.

Οι γωνίες των δεσμών Pt-Pt μεταβάλλονται γενικά πολύ λίγο με εξαίρεση μόνον το cluster **4_Tl_4** για το οποίο η διέγερση $S_0 \rightarrow T_1$ προκαλεί μεταβολή δύο γωνιών <Pt-Pt-Pt κατά 7°. Γενικότερα, οι γωνίες δεσμών δεν μεταβάλλονται ιδιαίτερα, εκτός από ορισμένες χαρακτηριστικές εξαιρέσεις, όπως για παράδειγμα η γωνία <Tl-*cd*-Pt₁, η οποία μεταβάλλεται κατά 17 και 20° στα clusters **1_Tl_1** και **6_Tl_6**, ενώ αξιοσημείωτη είναι η μεταβολή της και για το **5_Tl_5** (σχεδόν κατά 10°).

Όπως και στην περίπτωση των τριγωνικών clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3$ και των clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)^+$ που σχηματίζουν με Tl(I), έτσι και για τα clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)]\}^+$, υπολογίστηκαν ορισμένες ενεργειακές παράμετροι σχετικές με το φωσφορισμό. Οι ενεργειακές αυτές παράμετροι δίνονται στον Πίνακα 3.17. Οι ενεργειακές παράμετροι που επελέγησαν είναι η ενεργειακή διαφορά της θεμελιώδους κατάστασης, S_0 και της τριπλής πρώτης διεγερμένης κατάστασης, T_1 των clusters $\{[Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3]_2(\mu_6-Tl)]\}^+$ E_0 καθώς επίσης και η ενέργεια 0-0, E_{00} . Από την εξέταση των τιμών που δίνονται στον Πίνακα 3.17 προκύπτει ότι η E_0 κυμαίνεται μεταξύ 1.45 και 2.37 eV (ή 33.4 -54.8 kcal/mol). Η E_0 μειώνεται ακολουθώντας τη σειρά:



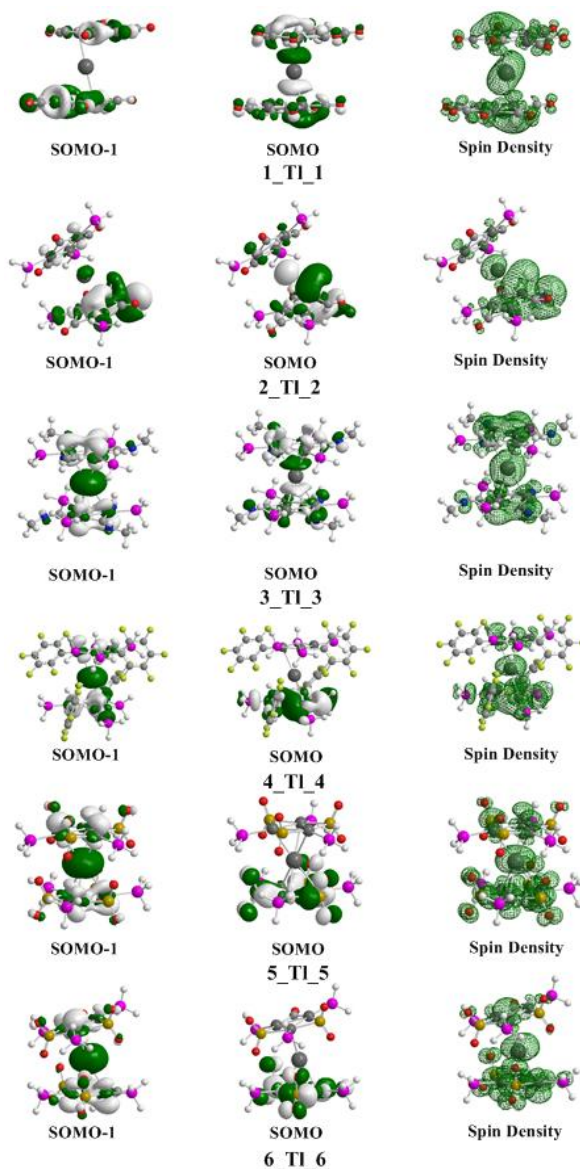
που είναι τελείως διαφορετική από εκείνη που ακολουθούν, για παράδειγμα, τα αντίστοιχα των clusters $Pt_3(\mu_2-L)_3(L')_3(\mu_3-Tl)^+$ που όπως αναφέραμε είναι:



Πίνακας 3.17 Ενεργειακές παράμετροι (eV) σχετικές με το φωσφορισμό των clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ που υπολογίστηκαν στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) $\cup$ 6-31G(d,p) $\cup$ SRLC(Tl).

Parameter	1_Tl_1	2_Tl_2	3_Tl_3	4_Tl_4	5_Tl_5	6_Tl_6
E_0	2.01	2.37	2.16	1.77	1.45	1.90
E_{00}	2.00	2.25	2.11	1.73	1.44	1.88

Αξίζει να σημειωθεί ότι μόνον τα ανόργανα θαλλιοκένεια **2_Tl_2** και **3_Tl_3** εμφανίζουν υψηλότερη ενεργειακή διαφορά, E_0 και επομένως από την άποψη αυτή αναμένεται να εμφανίζουν χαμηλότερες σταθερές ταχύτητας για αποδιέγερση δίχως εκπομπή ακτινοβολίας, k_{nr} . Όλα τα υπόλοιπα clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ εμφανίζουν μικρότερες τιμές E_0 σε σχέση με τα αντίστοιχα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3](\mu_3\text{-Tl})^+$ και επομένως αναμένεται να είναι λιγότερο αποτελεσματικά για φωσφορισμό. Η E_{00} , κυμαίνεται όπως βλέπουμε μεταξύ 1.73 - 2.25 eV (ή 551 - 717 nm) και επομένως στα δονητικώς επιλυθέντα φάσματα αναμένεται να εμφανίζεται στο ορατό τμήμα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος με εξαίρεση το **5_Tl_5** για το οποίο υπολογίζεται ότι θα εμφανίζεται στα 861 nm, δηλαδή στο εγγύς υπέρυθρο. Στο Σχήμα 3.39 δίνεται η πυκνότητα spin κατά Mulliken για της κατάστασης T_1 των clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$. Μια εξέταση του Σχήματος 3.39 μας δείχνει ότι στα ανόργανα θαλλιοκένεια **1_Tl_1** και **3_Tl_3** η πυκνότητα spin εντοπίζεται κυρίως στα μεταλλικά κέντρα Pt των δύο μεταλλικών clusters καθώς επίσης και στο κατιόν του Tl(I), ενώ για τα υπόλοιπα clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ δηλαδή στα **2_Tl_2**, **4_Tl_4**, **5_Tl_5** και **6_Tl_6** εντοπίζεται εκτός από το κατιόν του Tl(I) και σε ένα μόνον από τα δύο μεταλλικά clusters. Με βάση τα σχήματα των SOMO και SOMO-1 που φαίνονται στο Σχήμα 3.39, μπορεί να θεωρηθεί ότι η κατανομή του spin στα ανόργανα θαλλιοκένεια προκύπτει από το άθροισμα των SOMO και SOMO-1. Επομένως, κατά την αποδιέγερση $T_1 \rightarrow S_0$ η πόλωση spin θα περιλαμβάνει σχηματισμό ζεύγους ηλεκτρονίων από τα μονήρη ηλεκτρόνια των SOMO και SOMO-1, εφόσον για την απλή θεμελιώδη κατάσταση S_0 η πυκνότητα spin είναι ομοιόμορφα μηδέν σε όλη την έκταση του μορίου. Άρα, το πιθανότερο είναι ο φωσφορισμός των ενώσεων αυτών, όπως και εκείνος των ελεύθερων cluster και των clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3](\mu_3\text{-Tl})^+$, να λαμβάνει χώρα από την κατάσταση T_1 και όχι από κάποια άλλη ανώτερη σε ενέργεια τριπλή διεγερμένη κατάσταση T_n .



Σχήμα 3.39 Τρισδιάστατα γραφήματα της πυκνότητας spin κατά Mulliken του SOMO και SOMO-1 των clusters $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Tl})\}^+$ που υπολογίστηκαν στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) $\cup$ 6-31G(d,p) $\cup$ SRLC(Tl).

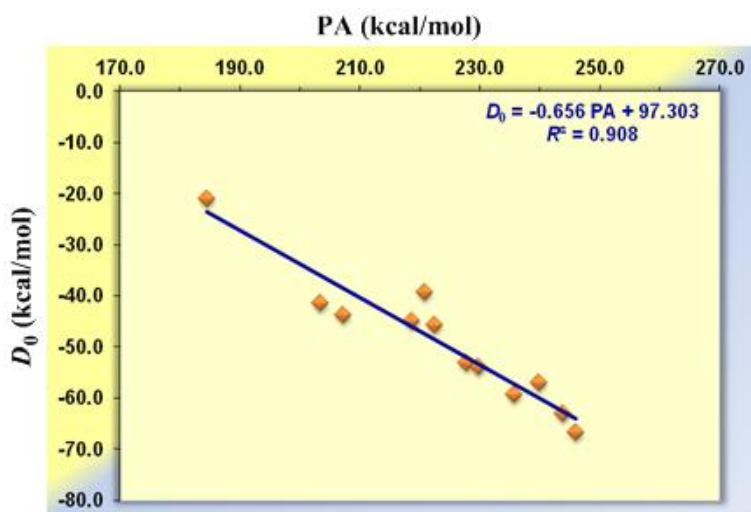
3.5 ΜΕΛΕΤΗ ΠΙΘΑΝΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΤΩΝ ΜΕΛΕΤΟΥΜΕΝΩΝ CLUSTERS ΣΕ ΜΟΡΙΑΚΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΑ

Γενικά, η π βασικότητα/οξύτητα ενός υλικού ή μιας ενώσεως είναι ένας σημαντικός παράγοντας για πιθανή χρήση του στα καλούμενα μοριακά ηλεκτρονικά, στα οποία συμπεριλαμβάνονται συσκευές, όπως είναι τα τρανζίστορ αποτελεσματικού πεδίου (Field Effect Transistors, FETs), τα φωτοβολταϊκά στοιχεία (Solar Cells) και οι διόδους εκπομπής φωτός (Light Emitting Diodes, LEDs). Η μελέτη της π βασικότητας/οξύτητας των clusters που μελετούνται στην παρούσα διατριβή βασίστηκε σε υπολογισμούς του μοριακού ηλεκτροστατικού δυναμικού, MEP των τριγωνικών clusters. Η τρισδιάστατη απεικόνιση του MEP για τα τριγωνικά μεταλλικά clusters δόθηκε στο Σχήμα 3.14 (a). Όπως φαίνεται από το σχήμα, τα περισσότερα ελεύθερα μεταλλικά clusters εμφανίζουν αρνητικό δυναμικό στο κέντρο του δακτυλίου (μπλε περιοχές) και αυτό σημαίνει ότι θα δρουν ως π βάσεις. Εξάιρεση αποτελεί το cluster **1** που εμφανίζει θετικό ηλεκτροστατικό δυναμικό στο κέντρο του με αποτέλεσμα να θεωρείται ότι δρα ως π οξύ. Στο Σχήμα 3.14 (b) δόθηκε η μεταβολή του ηλεκτροστατικού δυναμικού, $V(r)$ σε σχέση με την απόσταση από το κέντρο του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου. Οι καμπύλες αυτές έδειξαν ότι το ηλεκτροστατικό δυναμικό είναι θετικό για ορισμένη απόσταση από το κέντρο του τριγωνικού δακτυλίου, η οποία κυμαίνεται από 0.8 έως 1.4 Å. Πάνω από συγκεκριμένες αποστάσεις από το κέντρο του μεταλλικού δακτυλίου, το ηλεκτροστατικό δυναμικό των clusters γίνεται αρνητικό σε συμφωνία με τις τρισδιάστατες επιφάνειες που δίνονται στο Σχήμα 3.14 (a). Επομένως, και οι καμπύλες $V(r) - r$ δείχνουν ότι τα περισσότερα clusters θα πρέπει να δρουν ως π βάσεις με εξαίρεση το **1** για το οποίο η καμπύλη $V(r) - r$ είναι παντού θετική επιβεβαιώνοντας ότι αυτό θα δρα ως π οξύ. Ο βασικός χαρακτήρας των τριγωνικών clusters επιβεβαιώθηκε περαιτέρω και από τους υπολογισμούς της πρωτονιοσυγγένειάς τους (Proton Affinity, PA). Οι τιμές της PA (Πίνακας 3.18), για τα περισσότερα clusters, βρέθηκε να είναι μεγαλύτερες από 200 kcal/mol, με εξαίρεση το cluster **1**. Ας σημειωθεί ότι η πρωτονιοσυγγένεια της αμμωνίας, NH_3 υπολογίστηκε ότι είναι ίση με 209 kcal/mol περίπου. Συνεπώς, τα περισσότερα cluster αναμένεται ότι θα είναι ισχυρότερες βάσεις σε σχέση με την NH_3 με εξαίρεση φυσικά το **1** καθώς επίσης και τα **7** και **8** τα οποία εμφανίζουν περίπου την ίδια βασικότητα με αυτήν. Έτσι, κάποια από τα τριγωνικά μεταλλικά clusters θα μπορούσαν να είναι υποψήφια για διερεύνηση της πιθανής χρήσης τους στους p τύπου ημιαγωγούς που χρησιμοποιούνται σε μεταλλο-οργανικά τρανζίστορ αποτελεσματικού πεδίου (Metal-Organic Field-Effect Transistors, MOFETs).

Πίνακας 3.18 Πρωτονιοσυγγένεια, PA (kcal/mol) των clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3$ και απόσταση του πρωτονίου από το κέντρο του τριγωνικού δακτυλίου, $\text{H}^+\text{-cd}$ που υπολογίστηκαν στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) $\cup$ 6-31G(d,p) $\cup$ SRLC(Tl).

Cluster	PA	$\text{H}^+\text{-cd}^a$	Cluster	PA	$\text{H}^+\text{-cd}$
1	184.5	0.803	5	235.8	0.885
2	218.6	0.877	6	222.5	0.708
3	220.9	0.700	7	203.3	0.842
3M	239.9	0.706	8	207.3	0.859
4	243.8	0.832	9	227.8	0.845
4M	229.8	0.870	10	246.0	0.831

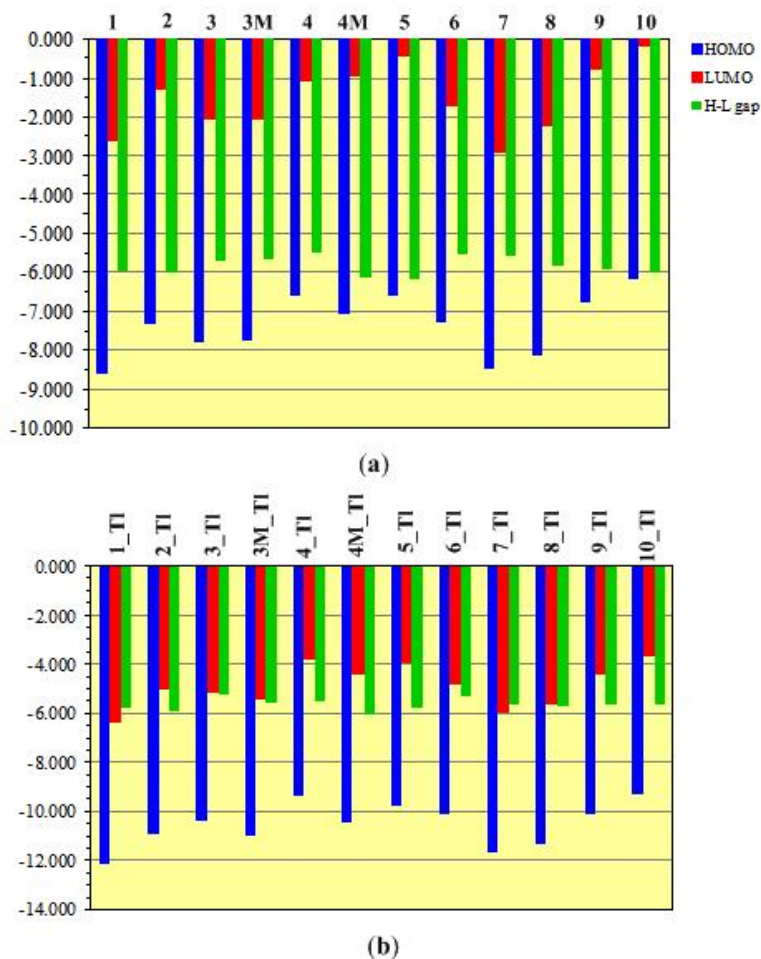
Σημειώνουμε ακόμη ότι στη βελτιστοποιημένη γεωμετρία των πρωτονιωμένων clusters, το πρωτόνιο βρίσκεται ακριβώς πάνω από το κέντρο του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου και σε αποστάσεις που κυμαίνονται από 0.7 έως 0.9 Å περίπου. Επίσης, όπως βλέπουμε από το γράφημα που δίνεται στο Σχήμα 3.41, υπάρχει μια εξαιρετική γραμμική συσχέτιση της ενέργειας διάσπασης του δεσμού $\text{Pt}_3\cdots\text{Tl(I)}$ του cluster και της PA.



Σχήμα 3.41 Γραφική παράσταση της συσχέτισης της ενέργειας διάσπασης του δεσμού $\text{Pt}_3\cdots\text{Tl(I)}$ έναντι της πρωτονιοσυγγένειας, PA που υπολογίστηκε στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) $\cup$ 6-31G(d,p) $\cup$ SRLC(Tl).

Μια ακόμη σημαντική παράμετρος που εξετάζεται όταν πρόκειται για τη χρήση ενός υλικού ή ενώσεως σε οργανικά ηλεκτρονικά είναι η ενέργεια τόσο του HOMO όσο και του LUMO. Στο Σχήμα 3.42 δίνονται οι ενέργειες των HOMO και LUMO, καθώς και η ενεργειακή διαφορά τους. Εξέταση του Σχήματος 3.42 μας δείχνει ότι τα ελεύθερα μεταλλικά clusters εμφανίζουν

μεγάλες τιμές ενέργειας HOMO και αυτό τα καθιστά δυνητικά, εξαιρετικά υλικά προς χρήση τους ως ανασχετικά των “θετικών οπών” (hole blockers) στις συσκευές OLED. Συνήθως, ως ανασχετικά “θετικών οπών” χρησιμοποιούνται οργανικές ενώσεις, όπως είναι το 2,9-διμεθυλο-4,7-διφαινυλο-φαινανθρολίνη (BCP) ή και το 1,3,5-τρισ(N-φαινυλο-βενζιμιδαζόλιο-2-υλ)βενζόλιο (TPBI) των οποίων η ενέργεια του HOMO είναι ίση με 6.5 και 6.1 eV, αντίστοιχα.



Σχήμα 3.42 Ενέργειες HOMO/LUMO καθώς επίσης και η διαφορά τους που υπολογίστηκαν στο επίπεδο TD-DFT//CAM-B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) ∪ 6-31G(d,p)(E) ∪ SRLC(Tl).

Αν παρατηρήσουμε το Σχήμα 3.42 βλέπουμε ότι η ενέργεια του HOMO όλων των τριγωνικών μεταλλικών clusters ξεπερνά την ενέργεια του HOMO τόσο του BCP όσο και του TPBI. Σε ορισμένες μάλιστα περιπτώσεις όπως είναι αυτές των **1**, **7** και **8**, η ενέργεια του HOMO πλησιάζει τα 9 eV.

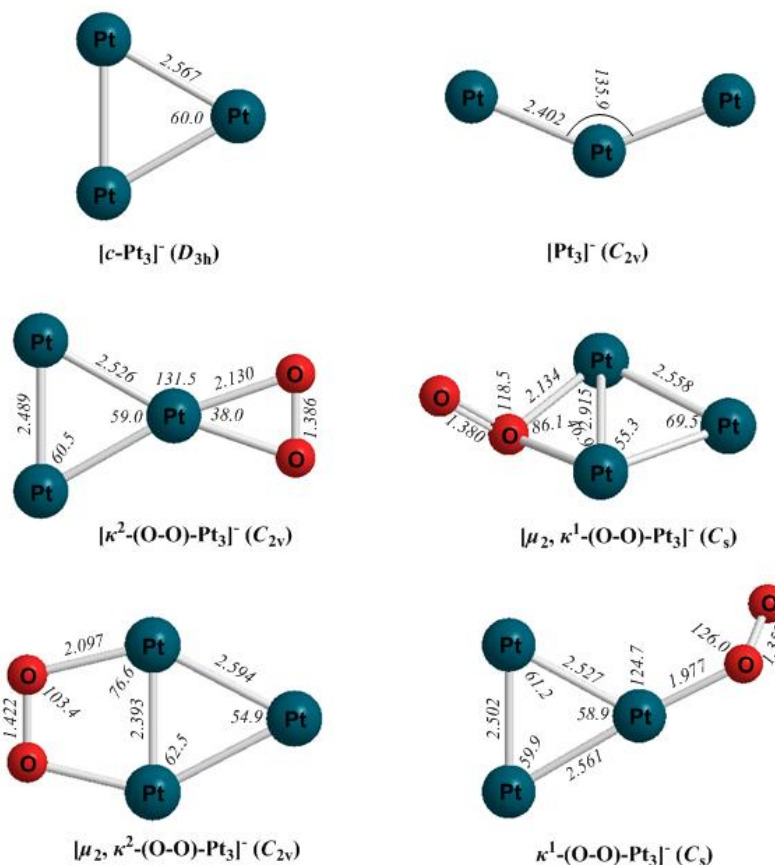
Τα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3](\mu_3\text{-Tl})^+$, από την άλλη μεριά, εμφανίζουν ακόμη μεγαλύτερες τιμές ενέργειας HOMO που στις περισσότερες περιπτώσεις ξεπερνά τα 10 eV, ενώ στις υπόλοιπες

τα πλησιάζει. Άρα, τα clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3](\mu_3\text{-Tl})^+$ αναμένεται ότι θα είναι δυνητικά ακόμη καλύτερα ανασχετικά “θετικών οπών”. Επιπρόσθετα, η ενέργεια του LUMO τόσο των τριγωνικών clusters όσο και των αντίστοιχων clusters $[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L})_3](\mu_3\text{-Tl})^+$ είναι μικρή και αυτό τα καθιστά δυνητικά ως καλά υλικά για χρήση τους ως ανασχετικά των εξιτονίων από την πλευρά της ανόδου μιας συσκευής OLED. Αυτό ισχύει κυρίως για τα clusters **5**, **9** και **10** των οποίων η ενέργεια του LUMO είναι μικρότερη από 1 eV. Αξίζει να σημειωθεί ότι, τα clusters αυτά καθώς και τα adducts τους θα ανήκουν στην κατηγορία των υλικών με μεγάλο ενεργειακό χάσμα ταινίας (μεγάλες τιμές για τη διαφορά ενέργειας HOMO-LUMO) σε αντίθεση με οργανικά υλικά τα οποία διαθέτουν ένα μικρό σχετικά ενεργειακό χάσμα ταινίας.

Γενικά, η στοιβάδα μεταφοράς ηλεκτρονίων μιας συσκευής OLED που περιλαμβάνει συνήθως την ένωση Alq_3 (q =τρις-(8-υδροξυκινολίνη) η οποία εμφανίζει μεγάλη σχετικά ενέργεια LUMO (3.2 eV) καθώς επίσης και η στοιβάδα ανάσχεσης “θετικών οπών” που αποτελείται από BCP με ενέργεια HOMO ίση με 6.5 eV θα μπορούσαν να αντικατασταθούν από μια και μόνο στοιβάδα που θα αποτελείται από μια τριμεταλλική ένωση του λευκοχρύσου, όπως είναι π.χ. το cluster **7** απλοποιώντας έτσι τη συσκευή.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Housecroft, Catherine E., Sharpe, Alan G. Inorganic Chemistry. Third ed. Pearson / Prentice Hall: Essex, UK, **2008**, pp. 31, 1013, 1014
2. Chang, Raymond. Physical Chemistry for the Biosciences. First ed. University Science Books: Sausalito, CA. **2005**, pp. 500
3. Oxtoby, David W., Gillis, H.P., Campion, Alan. Principles of Modern Chemistry. Sixth ed. Thomson Brooks/Cole: United States, **2008**, pp. 419
4. J. C. Calabrese, L. F. Dahl, P. Chini, G. Longoni, S. Martinengo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, *96*, 2614.
5. J. Anbei, C. Quizi, *Chin. J. Struct. Chem.*, **1985**, *4*, 96.
6. G. K. Campbell, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, M. C. Misra, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *C1*, 289.
7. J. Braddock-Wilking, J. Y. Corey, K. Dill, N. P. Rath, *Organometallics*, **2002**, *21*, 5467.
8. J. L. Haggitt, D. M. P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 365.
9. L. R. Falvello, J. Fornies, F. Duran, A. Martin, *Organometallics*, **2002**, *21*, 2226.
10. O. Heyke, C. Maichle, R. Hubener and I.-P. Lorenz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1993**, *619*, 1793.
11. D. C. Moody and R. R. Ryan, *Inorg. Chem.*, **1977**, *16*, 1052
12. S. G. Bott, A. D. Burrows, O. J. Ezomo, M. F. Hallam, J. G. Jeffrey, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1990**, 3335.
13. O. J. Ezomo, D. M. P. Mingos I. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 924.
14. M. Green, J. A. K. Howard, M. Murray, J. L. Spencer and F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1977**, 1509.
15. O. J. Ezomo, D. M. P. Mingos, I. D. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1987**, 924.
16. N. De Silva, C. G. Fry and L. F. Dahl, *Dalton Trans.*, **2006**, 1051.



Σχήμα 3.43 Βελτιστοποιημένη γεωμετρική δομή και επιλεγμένες δομικές παράμετροι τριπυρηνικών clusters του Pt καθώς και της αλληλεπίδρασής τους με O_2 στο επίπεδο MPW1PW91/SDD.

3.6.2 Οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα, CO από το τριμεταλλικό cluster $[c-Pt_3]^-$

Αλληλεπίδραση του O_2 με το ανιονικό τριμεταλλικό cluster $[c-Pt_3]^-$.

Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα που προέκυψαν από πειραματικές μελέτες, τα μεταλλικά clusters φαίνεται ότι προτιμούν να αντιδρούν αρχικά με το O_2 και όχι με το CO και γι' αυτόν το λόγο το πρώτο στάδιο της καταλυτικής οξείδωσης του CO περιλαμβάνει την έκθεση των clusters σε ατμόσφαιρα O_2 , ενώ στη συνέχεια διαβιβάζεται το μονοξείδιο του άνθρακα. Γι' αυτό μελετήθηκαν αρχικά οι διάφοροι πιθανοί τρόποι δέσμευσης του O_2 στο ανιονικό τριγωνικό μεταλλικό cluster $[c-Pt_3]^-$. Στο Σχήμα 3.43 δίνονται οι βελτιστοποιημένες γεωμετρικές δομές των διαφόρων ενώσεων του O_2 με το ανιονικό τριγωνικό μεταλλικό cluster $[c-Pt_3]^-$.

Πίνακας 3.19 Επιλεγμένα ενεργειακά δεδομένα (σε a.u.) των clusters του Pt, καθώς επίσης και των ενώσεων που θεωρείται πιθανό ότι σχηματίζει κατά την καταλυτική του δράση στην αντίδραση οξείδωσης του CO. Τα ενεργειακά δεδομένα υπολογίστηκαν στο επίπεδο MPW1PW91/SDD.

Ένωση	$E_{\text{tot}} + \text{ZPE}$	Ενθαλπία, H	Ελεύθερη Ενέργεια, G
$[\text{Pt}_3]^-$	-358.182883	-358.177087	-358.218043
$[\text{c-Pt}_3]^-$	-358.203955	-358.198267	-358.237388
O_2	-150.203199	-150.199890	-150.222204
CO	-113.237185	-113.233880	-113.256363
CO_2	-188.475618	-188.472012	-188.496373
$[\text{c-Pt}_3(\kappa^2\text{-O}_2)]^-$	-508.545839	-508.537015	-508.584298
$[\text{c-Pt}_3(\mu_2, \kappa^1\text{-O-O})]^-$	-508.492437	-508.483674	-508.531600
$[\text{c-Pt}_3(\mu_2, \kappa^2\text{-O-O})]^-$	-508.537897	-508.529718	-508.575772
$[\text{c-Pt}_3(\kappa^1\text{-O}_2)]^-$	-508.535523	-508.526737	-508.575294
$[\text{c-Pt}_3(\mu_2, \kappa^2\text{-O-O})(\mu_3\text{-CO})]^-$	-621.750578	-621.740146	-621.790357
$[\text{c-Pt}_3(\mu_2, \kappa^2\text{-O-O})(\mu_2\text{-CO})]^-$	-621.743355	-621.732955	-621.783702
$[\text{c-Pt}_3(\kappa^1\text{-O})]^-$	-433.412834	-433.405505	-433.451321
$[\text{c-Pt}_3(\mu_2\text{-O})]^-$	-433.384577	-433.377635	-433.421481
$[\text{c-Pt}_3(\mu_2, \kappa^1\text{-O-O})]^-$	-546.643511	-546.633458	-546.686759
$[\text{c-Pt}_3(\eta^1\text{-CO})(\kappa^1\text{-O})]^-$	-546.738795	-546.729305	-546.779647

Οι ενώσεις αυτές αντιστοιχούν σε διάφορους τρόπους δέσμευσης του O_2 . Ο πρώτος από αυτούς είναι εκείνος όπου το O_2 δεσμεύεται σ' ένα από τα τρία άτομα Pt κατά τρόπο κ^2 . Προφανώς, η δέσμευση αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη μεταβολή των διαφόρων γεωμετρικών παραμέτρων. Έτσι, ο διπλός δεσμός $\text{O}=\text{O}$ επιμηκώνεται κατά 0.130 Å και από 1.256 Å στο ελεύθερο O_2 γίνεται 1.386 Å, όπως υπολογίζεται στο επίπεδο MPW1PW91/SDD. Δηλαδή, ο δεσμός $\text{O}-\text{O}$ αποκτά χαρακτήρα μερικώς διπλού δεσμού. Φυσικά, η δέσμευση του O_2 προκαλεί μεταβολή και των γεωμετρικών παραμέτρων του μεταλλικού cluster. Έτσι, το μεταλλικό τρίγωνο από ισόπλευρο γίνεται ισοσκελές, όπου το μήκος της βάσης του είναι ίσο με 2.489 Å, ενώ τα μήκη των πλευρών του γίνονται ίσα με 2.526 Å. Αντίστοιχα, οι γωνίες της βάσης του τριγώνου είναι ίσες με 60.5°, ενώ της κορυφής ίση με 59°. Τέλος, το μήκος δεσμού Pt-O βρέθηκε ίσο με 2.130 Å.

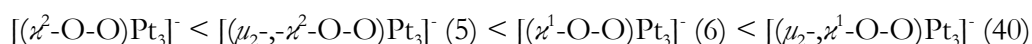
Ένας άλλος πιθανός τρόπος δέσμευσης που εξετάστηκε είναι εκείνος στον οποίο το O_2 δεσμεύεται στο μεταλλικό τρίγωνο κατά τρόπο μ_2 , κ^1 - δρώντας δηλαδή ως γεφυρωτικό ligand. Η επιμήκυνση του διπλού δεσμού $O=O$ στον τρόπο αυτόν δέσμευσης είναι ελαφρώς μικρότερη σε σχέση με εκείνη που παρατηρείται για το τρόπο δέσμευσης κ^2 - και φτάνει τα 0.124 Å. Από την άλλη μεριά, οι μεταβολές των γεωμετρικών παραμέτρων του μεταλλικού cluster είναι σαφώς εντονότερες. Το μεταλλικό τρίγωνο γίνεται ισοσκελές, όπως και στην ένωση $[(\kappa^2-O-O)Pt_3]^-$, με μήκος βάσης ίσο προς 2.915 Å και πλευρών ίσο με 2.558 Å. Χαρακτηριστική είναι η πολύ μεγάλη αύξηση του μήκους της βάσης του μεταλλικού τριγώνου (0.348 Å) με αποτέλεσμα τη μεγάλη εξασθένιση του δεσμού Pt-Pt. Τα μήκη των δεσμών Pt-O είναι ίσα με 2.134 Å, ελαφρώς αυξημένα σε σχέση με τα αντίστοιχα που υπολογίζονται για την ένωση $[(\kappa^2-O-O)Pt_3]^-$. Η ένωση που σχηματίζεται από αυτόν τον τρόπο δέσμευσης του O_2 , $[(\mu_2, \kappa^2-O-O)Pt_3]^-$ είναι σχεδόν 40 kcal/mol ασταθέστερη σε σχέση με την ένωση $[(\kappa^2-O-O)Pt_3]^-$ (Πίνακας 3.19).

Στο Σχήμα 3.43 φαίνεται ένας ακόμη τρόπος αλληλεπίδρασης του O_2 με το ανιονικό cluster $[Pt_3]^-$ είναι ο μ_2 , κ^2 - δηλαδή πλευρικά (side on). Στην ένωση που δημιουργείται από την αλληλεπίδραση με αυτόν τον τρόπο, ο διπλός δεσμός $O=O$ του O_2 εξασθενίζει κατά πολύ και το μήκος γίνεται 1.422 Å επιμηκυνόμενος κατά 0.166 Å, δηλαδή μοιάζει περισσότερο με τον απλό δεσμό $O-O$, που απαντά στο υπεροξείδιο του υδρογόνου, H_2O_2 που στην αέρια φάση είναι ίσος με 1.47 Å περίπου. Σημαντικές, όμως, μεταβολές παρατηρούνται και στις δομικές παραμέτρους του μεταλλικού cluster: Ο μεταλλικός δακτύλιος αντιστοιχεί πλέον σε ισόπλευρο τρίγωνο με μήκος βάσης ίσο με 2.393 Å και πλευρών 2.594 Å, γωνίες βάσης ίσες με 62.5° και κορυφής 54.9°. Ωστόσο, οι δεσμοί Pt-O είναι οι μικρότεροι σε σχέση με εκείνους που βρέθηκαν για τους τρόπους δέσμευσης του O_2 που εξετάστηκαν ήδη παραπάνω. Από τον Πίνακα 3.19 φαίνεται ότι η ένωση $[(\mu_2, \kappa^2-O-O)Pt_3]^-$ είναι ασταθέστερη από την αντίστοιχη ένωση, $[(\kappa^2-O-O)Pt_3]^-$ κατά μόλις 5 kcal/mol.

Τέλος, εξετάστηκε και ένας τέταρτος τρόπος δέσμευσης του O_2 , ο οποίος οδηγεί στο σχηματισμό της ένωσης $[(\kappa^1-O-O)Pt_3]^-$. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.43, το O_2 , που είναι συναρμολογημένο στο ένα από τα τρία μεταλλικά κέντρα Pt, προσανατολίζεται εκτός του επιπέδου του μεταλλικού δακτυλίου. Ο διπλός δεσμός $O=O$ γίνεται ίσος με 1.352 Å, δηλαδή υφίσταται τη μικρότερη επιμήκυνση συγκριτικά με όλους τους υπόλοιπους τρόπους με τους οποίους θεωρείται ότι είναι πιθανόν να δεσμεύεται το O_2 στο τριγωνικό μεταλλικό cluster, Pt_3 . Τα μεταλλικά κέντρα Pt στην ένωση $[(\kappa^1-O_2)Pt_3]^-$ σχηματίζουν πλέον ένα σκαληνό τρίγωνο με άνισες αποστάσεις Pt-Pt που κυμαίνονται από 2.502 έως 2.561 Å, ενώ οι γωνίες του από 58.9 έως 61.2°. Το ligand O_2 είναι συναρμολογημένο στο μεταλλικό τρίγωνο υπο γωνία $\angle Pt-Pt-O$ ίση με 124.7°, ενώ ο δεσμός Pt-

Ο είναι ίσος με 1.977 Å, κοντύτερος από όλους τους δεσμούς συναρμογής Pt-O που σχηματίζονται κατά τους υπόλοιπους τρεις τρόπους δέσμευσης του O₂ στο cluster [ε-Pt₃]⁻ (Σχήμα 3.43). Ο τρόπος δέσμευσης [(κ¹-O-O)Pt₃]⁻ είναι ασταθέστερος κατά 6.5 kcal/mol από το [(κ²-O₂)Pt₃]⁻ (Πίνακας 3.19).

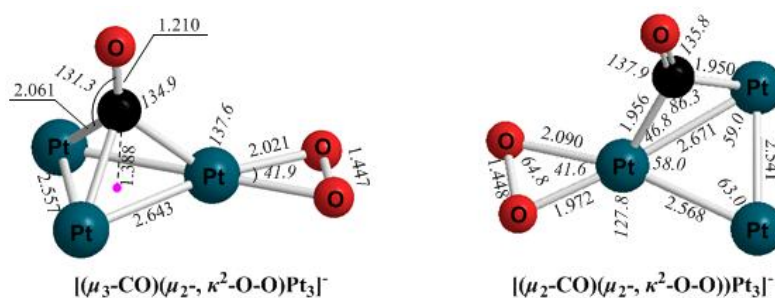
Συνοψίζοντας, η σειρά σταθερότητας των ενώσεων που σχηματίζονται κατά την αλληλεπίδραση του O₂ με το ανιονικό cluster [ε-Pt₃]⁻ με τους πιθανούς τρόπους που εξετάστηκαν είναι η ακόλουθη (σε παρένθεση δίνεται η διαφορά ενέργειας, σε kcal/mol, σε σχέση με τη σταθερότερη ένωση [(η²-O₂)Pt₃]⁻):



Με βάση την παραπάνω σειρά σταθερότητας συνάγεται ότι ο ευνοϊκότερος τρόπος αλληλεπίδρασης του O₂ με το cluster [ε-Pt₃]⁻ αναμένεται ότι θα είναι ο κ²- που οδηγεί στο σχηματισμό της ένωσης [(κ²-O-O)Pt₃]⁻. Επίσης, και οι τρόποι δέσμευσης μ₂-, κ²- και κ¹- θα είναι αρκετά πιθανοί δεδομένου ότι οι ενώσεις που σχηματίζονται από αυτούς είναι πολύ λίγο ασταθέστεροι από τον τρόπο δέσμευσης κ²-. Τέλος, ο λιγότερο πιθανός τρόπος δέσμευσης του O₂ στο cluster [ε-Pt₃]⁻ αναμένεται ότι θα είναι ο μ₂-, κ¹-- δεδομένου ότι η ένωση που σχηματίζεται είναι 40 kcal/mol ασταθέστερη από την ένωση [(κ²-O-O)Pt₃]⁻.

Δέσμευση του CO από την ένωση [(κ²-O-O)Pt₃]⁻

Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα που προέκυψαν από πειραματικές μελέτες, τη δέσμευση του O₂ ακολουθεί η διαβίβαση αερίου CO και η συνακόλουθη δέσμευσή του στο νανοκαταλυτικό μεταλλικό cluster. Θεωρώντας ότι κατά την αρχική διαβίβαση O₂ στο cluster [ε-Pt₃]⁻ θα σχηματίζεται κυρίως η ένωση [(κ²-O-O)Pt₃]⁻, έγιναν υπολογισμοί ηλεκτρονικής δομής DFT δύο πιθανών τρόπων αλληλεπίδρασής της με το μονοξείδιο του άνθρακα, CO. Η βελτιστοποιημένη γεωμετρική δομή των ενώσεων που σχηματίζεται δίνεται στο Σχήμα 3.44 μαζί με επιλεγμένες δομικές παραμέτρους υπολογισμένες στο επίπεδο θεωρίας MPW1PW91/SDD.

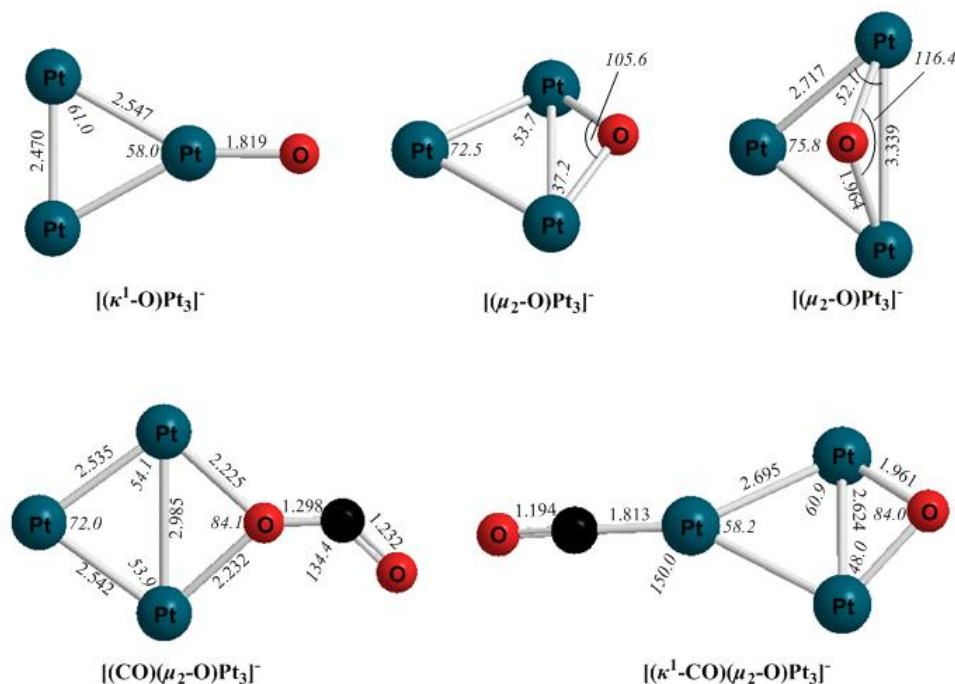


Σχήμα 3.44 Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές δομές και επιλεγμένες δομικές παράμετροι των ενώσεων που σχηματίζει η ένωση $[(\kappa^2\text{-O-O})\text{Pt}_3]^-$, με το CO, που υπολογίστηκαν στο επίπεδο MPW1PW91/SDD.

Η συναρμογή του CO στην ένωση $[(\kappa^2\text{-O-O})\text{Pt}_3]^-$ με τον τρόπο συναρμογής μ_3 - οδηγεί στο σχηματισμό της ένωσης $[(\mu_3\text{-CO})(\kappa^2\text{-O-O})\text{Pt}_3]^-$, δηλαδή, στην ένωση αυτήν το CO συναρμόζεται ταυτόχρονα και με τα τρία μεταλλικά κέντρα Pt της ένωσης $[(\kappa^2\text{-O-O})\text{Pt}_3]^-$. Κατά το δεύτερο πιθανό τρόπο συναρμογής, το CO συναρμόζεται κατά τρόπο μ_2 σε δύο μεταλλικά κέντρα της ένωσης $[(\kappa^2\text{-O-O})\text{Pt}_3]^-$. Ενεργειακά πιο ευνοϊκός είναι ο πρώτος τρόπος συναρμογής, δεδομένου ότι η ένωση $[(\mu_3\text{-CO})(\kappa^2\text{-O-O})\text{Pt}_3]^-$ που σχηματίζεται είναι σταθερότερη κατά περίπου 5 kcal/mol (Πίνακας 3.19). Το μήκος του δεσμού C-O στο συναρμοσμένο CO στην ένωση $[(\mu_3\text{-CO})(\kappa^2\text{-O-O})\text{Pt}_3]^-$ βρέθηκε ίσο με 1.210 Å στο επίπεδο MPW1PW91/SDD και είναι αυξημένο κατά 0.048 Å σε σχέση με εκείνο που υπολογίζεται για το ελεύθερο CO που είναι ίσο με 1.162 Å στο ίδιο επίπεδο θεωρίας. Η δέσμευση του CO στην ένωση $[(\kappa^2\text{-O-O})\text{Pt}_3]^-$ προκαλεί ακόμη σημαντικές μεταβολές και στα υπόλοιπα γεωμετρικά δεδομένα, όπως για παράδειγμα ακόμη μεγαλύτερη επιμήκυνση του δεσμού O-O του κ^2 συναρμοσμένου O_2 , επιμήκυνση όλων των δεσμών Pt-Pt, συρρίκνωση των δεσμών Pt-O, καθώς επίσης και μεταβολές στις γωνίες των δεσμών.

Αποβολή διοξειδίου του άνθρακα CO_2

Στο επόμενο στάδιο της καταλυτικής οξείδωσης του CO από το ανιονικό τριμεταλλικό cluster $[\mu\text{-Pt}_3]^-$, γίνεται αποβολή του CO_2 με παράλληλο σχηματισμό οξο- ενώσεων του cluster. Οι βελτιστοποιημένες γεωμετρικές των διαφόρων πιθανών οξο-ενώσεων που σχηματίζονται κατά το στάδιο αυτό δίνεται στο Σχήμα 3.45 μαζί με επιλεγμένες δομικές παραμέτρους υπολογισμένες στο επίπεδο θεωρίας MPW1PW91/SDD.



Σχήμα 3.45 Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές δομές και επιλεγμένες δομικές παράμετροι διάφορων μονοοξυγονούχων ενώσεων του cluster $[\epsilon\text{-Pt}_3]^-$ καθώς επίσης και των ενώσεων που σχηματίζονται από την αλληλεπίδρασή τους με CO υπολογισμένων στο επίπεδο θεωρίας MPW1PW91/SDD.

Όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα, εξετάστηκαν τρεις πιθανοί τρόποι δέσμευσης του O στο cluster $[\epsilon\text{-Pt}_3]^-$. Τέλος, εξετάστηκαν και δύο πιθανοί τρόποι δέσμευσης του CO στα οξο-clusters από όπου στο τελικό στάδιο αποβάλλεται το CO_2 με σχηματισμό του αρχικού νανοκαταλύτη $[\epsilon\text{-Pt}_3]^-$.

Με βάση τα αποτελέσματα που αναφέρθηκαν παραπάνω προτείνεται για την καταλυτική οξείδωση του CO με καταλύτη το ανιονικό cluster $[\epsilon\text{-Pt}_3]^-$ ο καταλυτικός κύκλος που δίνεται στο Σχήμα 3.46.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο εντοπισμός στην PES μιας μεταβατικής κατάστασης ($\nu_1 = -956 \text{ cm}^{-1}$) στην οποία συμβαίνει μεταφορά ενός ατόμου οξυγόνου στο συναρμοσμένο CO που οδηγεί στην απόσπαση του CO_2 . Είναι μια πραγματική μεταβατική κατάσταση με ενέργεια όμως χαμηλότερη από την ενέργεια των αντιδρώντων, με αποτέλεσμα η ενέργεια ενεργοποίησης να είναι αρνητική. Τέτοιες μεταβατικές καταστάσεις απαντούν σε διμοριακές αντιδράσεις ανιόντος-μορίου και χαρακτηρίζουν αντιδράσεις χωρίς φράγμα ενεργοποίησης (barrier-less).¹⁻³ Στις αντιδράσεις αυτές η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ανάλογη της συχνότητας των συγκρούσεων (collision frequency).¹⁻³

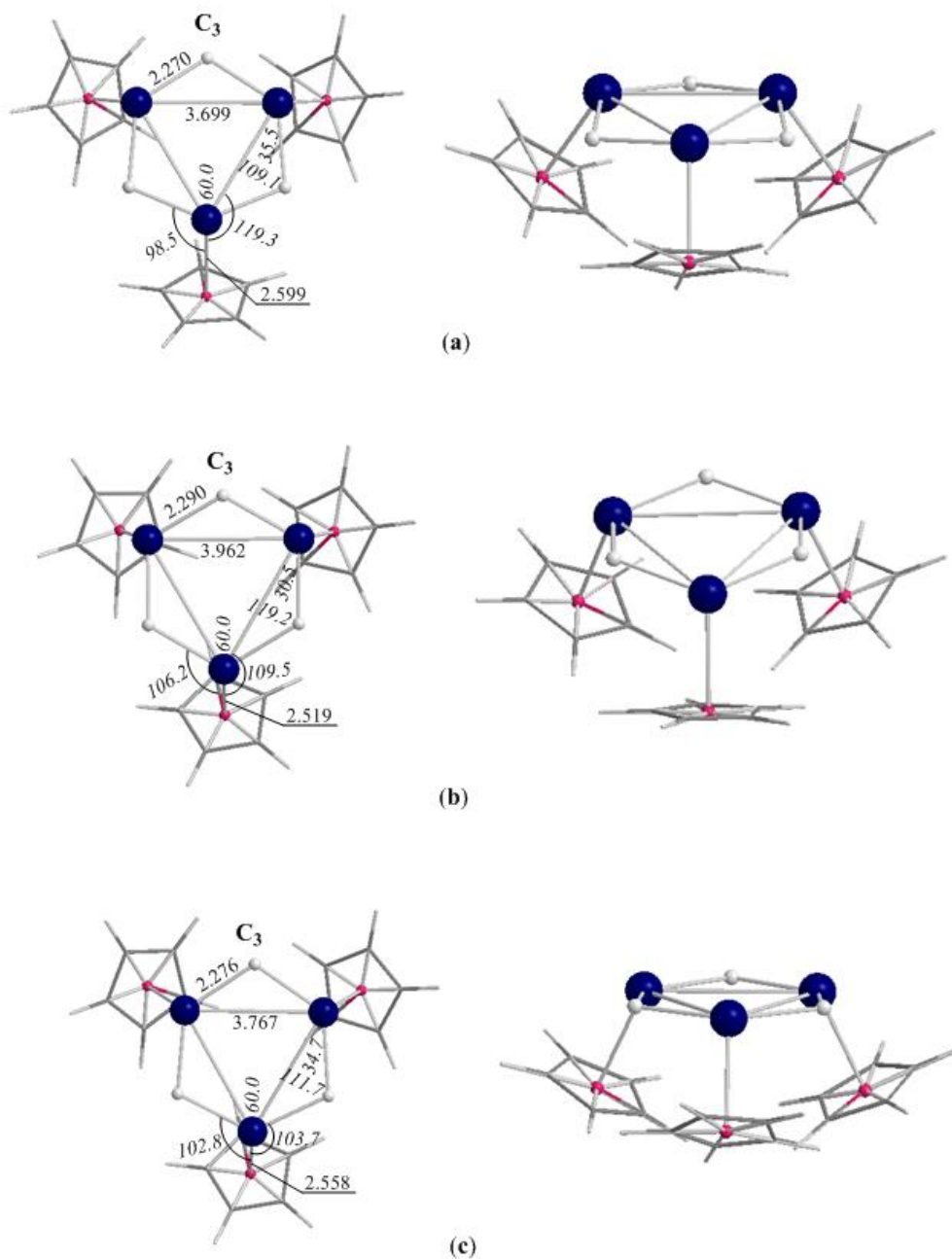
3.7 — $\tilde{w}$ — $\tilde{W}\tilde{w}\tilde{W}\tilde{H}$ CLUSTERS $\tilde{w}\tilde{H}\tilde{w}\tilde{U}\tilde{H}\tilde{w}\tilde{w}\tilde{H}\tilde{w}$ $\tilde{w}$

3.7.1 Γεωμετρική δομή των τριγωνικών clusters $[\text{c-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$

Οι βελτιστοποιημένες γεωμετρικές δομές καθώς επίσης και επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι των τριγωνικών clusters $[\text{c-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$ δίνονται στο Σχήμα 3.47. Μια πρώτη ματιά στο Σχήμα 3.47, δείχνει ότι όλα τα τριγωνικά clusters $[\text{c-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$ υιοθετούν γεωμετρική δομή συμμετρίας C_3 .

Για το ανιονικό cluster $[\text{c-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ οι διαμεταλλικές αποστάσεις La-La είναι ίσες προς 3.699 Å, για το κατιονικό cluster $[\text{c-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^+$ 3.962 Å, ενώ για το ουδέτερο cluster $[\text{c-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]$ είναι ίση προς 3.767 Å. Η εμπειρική ατομική ακτίνα του La, όπως προσδιορίστηκε από το Slater,¹ βρέθηκε ίση με 1.950 Å, ενώ η ομοιοπολική ακτίνα βρέθηκε το 2008 ίση προς 2.007 Å.² Επομένως, η διαμεταλλική απόσταση La-La για όλα τα clusters $[\text{c-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{-/0/+}$ είναι ενδεικτική του σχηματισμού δεσμού μετάλλου-μετάλλου. Επίσης, παρατηρούμε ότι, αυξάνοντας το φορτίο του cluster μειώνεται η διαμεταλλική απόσταση La-La με συνέπεια το ανιονικό cluster να εμφανίζει το μικρότερο σε έκταση τριγωνικό μεταλλικό δακτύλιο, ενώ το κατιονικό cluster το μεγαλύτερο.

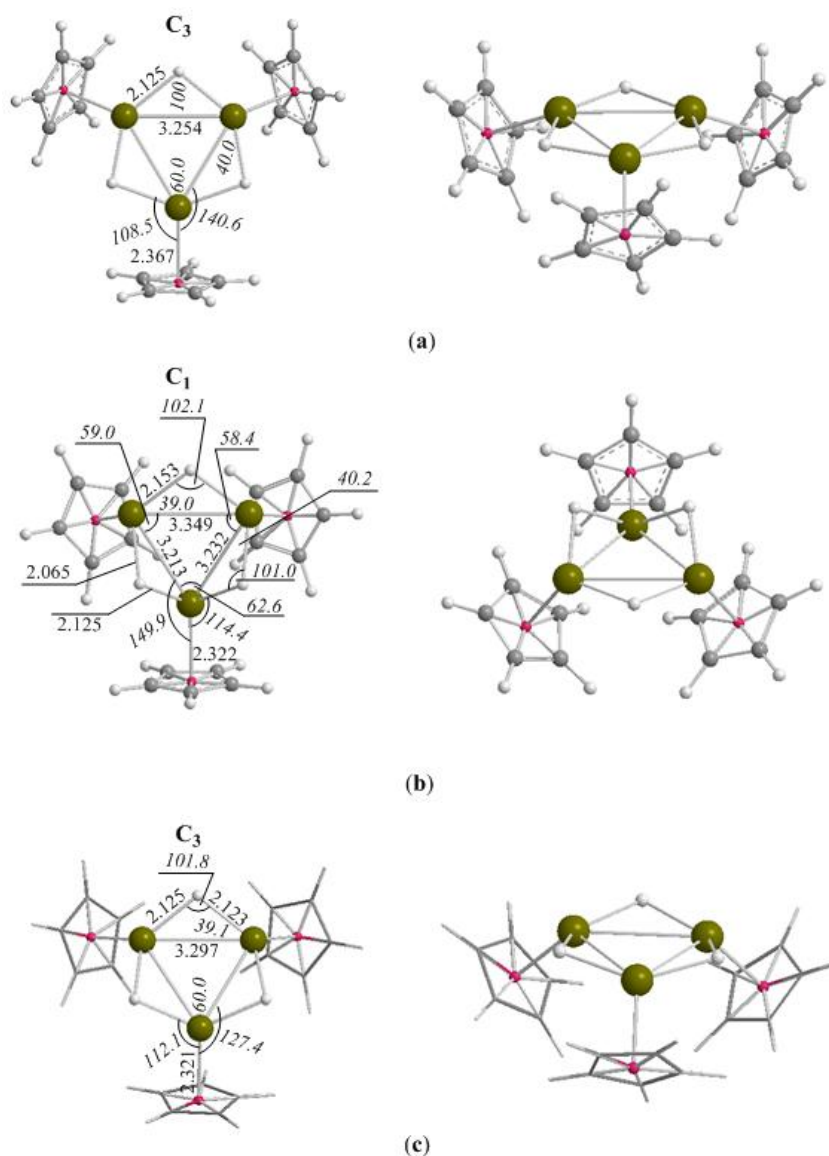
Όπως είναι φανερό, σε όλες τις περιπτώσεις, τα τετραγωνα ligands Cp βρίσκονται εκτός του επιπέδου του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου. Συγκεκριμένα, η γωνία που σχηματίζουν οι δεσμοί La-La του τριγωνικού δακτυλίου με τα ευθύγραμμα τμήματα που ενώνουν τα La με τα κέντρα των δακτυλίων των Cp βρέθηκε ίση με 119.3, 109.5 και 103.7° για το ανιονικό, το κατιονικό και το ουδέτερο cluster αντίστοιχα. Προφανώς τα τετραγωνα ligands των Cps συναρμολογούνται στα μεταλλικά κέντρα La κατά τρόπο η^5 - και τα μήκη των δεσμών αυτών συναρμογής βρέθηκαν ίσα προς 2.599, 2.519 και 2.558 Å για το ανιονικό, κατιονικό και ουδέτερο cluster αντίστοιχα. Σε όλες τις περιπτώσεις, δηλαδή ανεξάρτητα από το φορτίο, τα τρία άτομα του La σχηματίζουν ισόπλευρο τρίγωνο. Σε ότι αφορά στα γεφυρωτικά υδριδο ligands, H, βρέθηκε ότι στο ανιονικό cluster καταλαμβάνουν θέση ελαφρώς κάτω από το επίπεδο του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου σε αντίθεση με το κατιονικό cluster, όπου καταλαμβάνουν θέση ελαφρώς επάνω, ενώ τέλος, στο ουδέτερο cluster τα γεφυρωτικά αυτά ligands βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο (βλ. Σχήμα 3.47, πλάγια όψη). Κάθε ένα από τα γεφυρωτικά ligands H σχηματίζει ισοσκελές τρίγωνο με δύο μεταλλικά κέντρα La του τριγωνικού δακτυλίου. Τα μήκη των δεσμών La-H που σχηματίζουν τα γεφυρωτικά ligands είναι σχεδόν ίδια σε όλα τα clusters $[\text{c-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$.



Σχήμα 3.47 Δύο όψεις της βελτιστοποιημένης γεωμετρικής δομής και επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι των τριγωνικών clusters $[c\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ (a), $[c\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^+$ (b) και $[c\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]$ (c) υπολογισμένων στην αέρια φάση στο επίπεδο θεωρίας PBE0/SARC-ZORA(La) $\cup$ 6-311++G(d,p)(E) (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες δεσμών σε μοίρες).

3.7.2 Γεωμετρική δομή των τριγωνικών clusters $[\text{c-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$

Οι βελτιστοποιημένες γεωμετρικές δομές μαζί με επιλεγμένες γεωμετρικές παραμέτρους των τριγωνικών clusters του λουτετίου, $[\text{c-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$ δίνεται στο Σχήμα 3.48.



Σχήμα 3.48 Δύο όψεις της βελτιστοποιημένης γεωμετρικής δομής και επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι των clusters $[\text{c-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ (a), $[\text{c-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^0$ (b) και $[\text{c-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^+$ (c) υπολογισμένων στην αέρια φάση στο επίπεδο θεωρίας PBE0/SARC-ZORA(La) $\cup$ 6-311++G(d,p)(E) (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες δεσμών σε μοίρες).

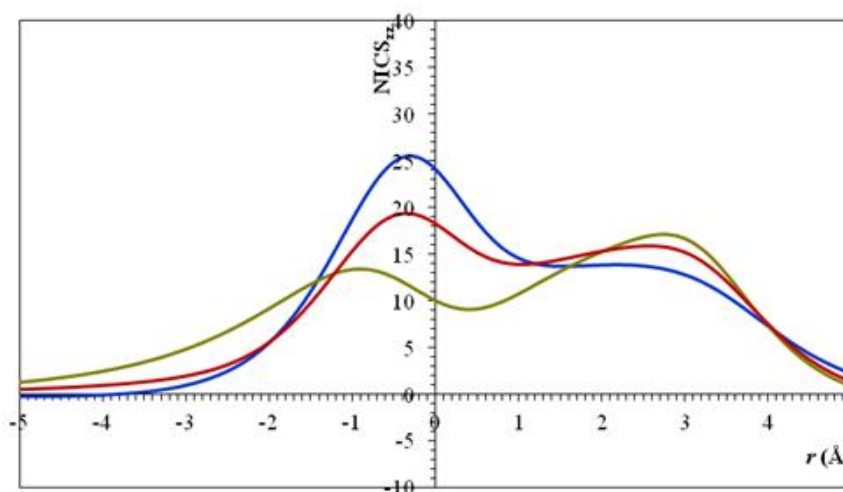
Όπως βλέπουμε στο Σχήμα 3.48, μόνον το ανιονικό και το ουδέτερο τριπυρηνικό cluster του Lu υιοθετούν γεωμετρική δομή συμμετρίας C_3 , ενώ το κατιονικό cluster υιοθετεί δομή πολύ χαμηλής συμμετρίας, C_1 .

Για το ανιονικό cluster $[\text{Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ οι διαμεταλλικές αποστάσεις Lu-Lu είναι ίσες προς 3.254 Å, για το κατιονικό cluster $[\text{Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^+$ 3.349 Å, ενώ για το ουδέτερο cluster $[\text{Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]$ είναι ίση προς 3.297 Å. Η εμπειρική ατομική ακτίνα του Lu, όπως προσδιορίστηκε από το Slater⁴ βρέθηκε ίση με 1.750 Å, ενώ η ομοιοπολική ακτίνα βρέθηκε το 2008 ίση προς 1.870 Å.⁵ Επομένως, η διαμεταλλική απόσταση Lu-Lu για όλα τα clusters του Lu $[\text{Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{-/0/+}$, ανεξάρτητα από το φορτίο που αυτά φέρουν, είναι ενδεικτική του σχηματισμού δεσμού Lu-Lu. Ακόμη, αυξάνοντας το φορτίο του cluster μειώνεται η διαμεταλλική απόσταση Lu-Lu με συνέπεια το ανιονικό cluster να εμφανίζει το μικρότερο σε έκταση τριγωνικό μεταλλικό δακτύλιο, ενώ το κατιονικό cluster το μεγαλύτερο.

Όπως είναι φανερό, σε όλες τις περιπτώσεις, τα τερματικά ligands Cp βρίσκονται εκτός του επιπέδου του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου. Συγκεκριμένα, η γωνία που σχηματίζουν οι δεσμοί Lu-Lu του τριγωνικού δακτυλίου με τα ευθύγραμμα τμήματα που ενώνουν τα άτομα του Lu με τα κέντρα των δακτυλίων των Cp βρέθηκε ίση με 140.6, 149.9 και 127.4° για το ανιονικό, το κατιονικό και το ουδέτερο cluster, αντίστοιχα. Προφανώς τα τερματικά ligands των Cps συναρμόζονται στα μεταλλικά κέντρα του Lu κατά τρόπο η^5 - και τα μήκη των δεσμών αυτών συναρμογής βρέθηκαν ίσα προς 2.367, 2.322 και 2.321 Å για το ανιονικό, κατιονικό και ουδέτερο cluster, αντίστοιχα. Σε αντίθεση με τα clusters του La, μόνο στο ανιονικό και στο ουδέτερο cluster του Lu τα τρία άτομα μετάλλου του Lu σχηματίζουν ισόπλευρο τρίγωνο, ενώ στο κατιονικό σχηματίζουν σκαληνό τρίγωνο. Σε ότι αφορά στα γεφυρωτικά υδριδο ligands, βρέθηκε ότι στο ανιονικό cluster αυτά βρίσκονται στο επίπεδο του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου σε αντίθεση με το κατιονικό cluster, όπου καταλαμβάνουν θέση πολύ επάνω από αυτό, ενώ τέλος, στο ουδέτερο cluster τα ligands αυτά είναι ελαφρώς πάνω από το επίπεδο του μεταλλικού δακτυλίου (βλ. Σχήμα 3.48, πλάγια όψη). Κάθε ένα από τα γεφυρωτικά ligands H σχηματίζει ισοσκελές τρίγωνο με δύο μεταλλικά κέντρα Lu του τριγωνικού δακτυλίου με εξαίρεση το κατιονικό cluster όπου τα μήκη των δεσμών Lu-H είναι άνισα.

3.7.3 μ_2 -H clusters $[\text{c-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$

Οι ιδιότητες μαγνητικής απόκρισης των τριγωνικών clusters $[\text{c-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$ μελετήθηκαν έχοντας ως στόχο τη διερεύνηση της μαγνητοτροπικότητάς τους (αρωματικότητας/αντιαρωματικότητας). Στο Σχήμα 3.49 δίνονται οι καμπύλες σάρωσης NICS_{zz} των τριγωνικών clusters $[\text{c-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$.



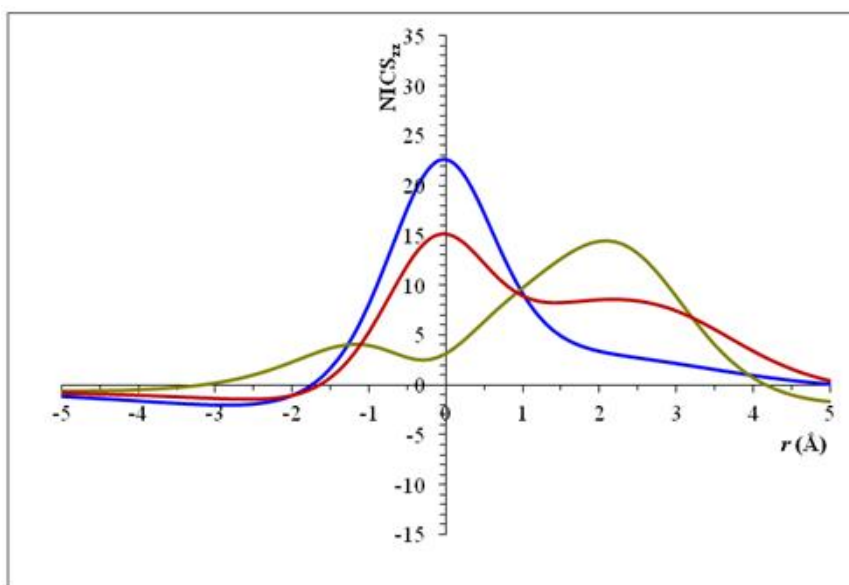
Σχήμα 3.49 Καμπύλες σάρωσης NICS_{zz} του ανιονικού cluster $[\text{c-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ (μπλε χρώμα), του κατιονικού cluster $[\text{c-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^+$ (πράσινο χρώμα) και του ουδέτερου cluster $[\text{c-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]$ (κόκκινο χρώμα).

Όπως βλέπουμε, ανεξάρτητα από το φορτίο, τα τριγωνικά αυτά clusters του La εμφανίζουν παρατροπικότητα, δηλαδή είναι σε όλες τις περιπτώσεις αντιαρωματικά. Η μέγιστη τιμή NICS_{zz} εμφανίζεται κάτω από το κέντρο του δακτυλίου και συγκεκριμένα περίπου στα 0.3 Å για το ανιονικό και το ουδέτερο cluster (με τιμές ίσες με 25 ppm και 20 ppm αντίστοιχα), ενώ για το κατιονικό εμφανίζεται πολύ πιο κάτω από το κέντρο του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου και συγκεκριμένα στο 1 Å (ίση με 13 ppm περίπου). Αξίζει να σημειωθεί ότι, ως περιοχή κάτω από το δακτύλιο θεωρείται εκείνη στην οποία εντοπίζονται τα τερματικά ligands Cp. Εξετάζοντας τις τιμές NICS_{zz}(1) για το ανιονικό και το ουδέτερο cluster παρατηρείται ότι αυτές είναι μικρότερες και ίσες με περίπου 15 και 14 ppm αντίστοιχα, ενώ για το κατιονικό cluster είναι ακόμη μικρότερη και ίση με 10 ppm περίπου. Πρέπει να σημειωθεί ακόμη ότι, η καμπύλη σάρωσης NICS_{zz} του κατιονικού cluster εμφανίζει το μέγιστό της στο χώρο επάνω από το επίπεδο του μεταλλικού δακτυλίου που εντοπίζεται στην αντίθετη πλευρά από εκείνη που βρίσκονται τα τερματικά ligands Cp και συγκεκριμένα περίπου στα 3 Å. Σ' αυτήν την απόσταση περίπου, εμφανίζουν ένα δεύτερο μέγιστο και οι καμπύλες σάρωσης NICS_{zz} τόσο του ανιονικού όσο και

του ουδέτερου cluster. Προφανώς, εξαιτίας της δομής που εμφανίζουν τα συγκεκριμένα τριπυρηνικά clusters του La, $[\text{c-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$, οι καμπύλες σάρωσης NICS_{zz} δεν είναι συμμετρικές, εμφανίζοντας διαφορετική “συμπεριφορά” στις δύο περιοχές εκατέρωθεν του τριγωνικού μεταλλικού τους δακτυλίου.

3.7.4 NICS_{zz} of $[\text{c-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$ clusters

Οι ιδιότητες μαγνητικής απόκρισης των clusters $[\text{c-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$ μελετήθηκαν έχοντας ως στόχο τη διερεύνηση της μαγνητοτροπικότητάς τους (αρωματικότητας/αντιαρωματικότητας). Στο Σχήμα 3.50 δίνονται οι καμπύλες σάρωσης NICS_{zz} των clusters $[\text{c-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$.



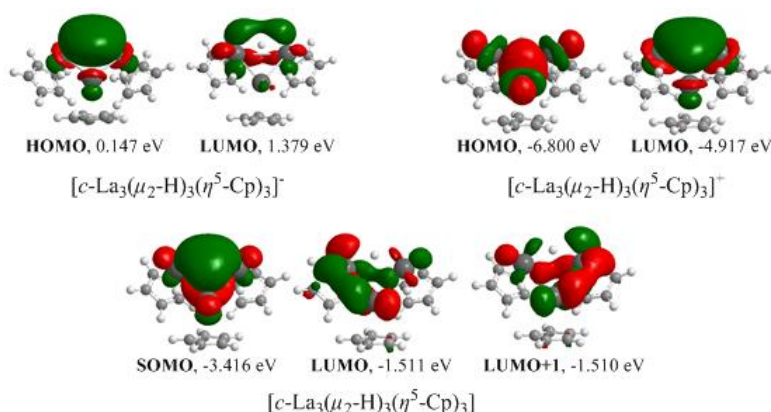
Σχήμα 3.50 Καμπύλες σάρωσης NICS_{zz} του ανιονικού cluster $[\text{c-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ (μπλε χρώμα), του κατιονικού cluster $[\text{c-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^+$ (πράσινο χρώμα) και του ουδέτερου cluster $[\text{c-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]$ (κόκκινο χρώμα).

Όπως βλέπουμε, ανεξάρτητα από το φορτίο, τα τριπυρηνικά clusters του Lu εμφανίζουν επίσης παρατροπικότητα, δηλαδή είναι σε όλες τις περιπτώσεις αντιαρωματικά. Η μέγιστη τιμή NICS_{zz} εμφανίζεται στο κέντρο του δακτυλίου για το ανιονικό και το ουδέτερο cluster (ίση με 23 ppm και 15 ppm αντίστοιχα), ενώ για το κατιονικό εμφανίζεται πολύ πιο επάνω από το κέντρο του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου και συγκεκριμένα στα 2.1 Å (ίση με 15 ppm περίπου). Ωστόσο, εξετάζοντας τις τιμές $\text{NICS}_{zz}(1)$ βλέπουμε ότι αυτές είναι ίσες με περίπου 9 ppm και στις τρεις περιπτώσεις, ενώ αντίθετα οι τιμές $\text{NICS}_{zz}(0)$ διαφέρουν αρκετά (Σχήμα 3.50). Πρέπει να σημειωθεί επιπλέον ότι, το μέγιστο στην καμπύλη σάρωσης NICS_{zz} του κατιονικού cluster εμφανίζεται στο χώρο επάνω από το επίπεδο του μεταλλικού δακτυλίου που εντοπίζεται στην

αντίθετη πλευρά από εκείνη που βρίσκονται τα τετρατονικά ligands Cp. Στην ίδια αυτή πλευρά, το ουδέτερο cluster του Lu εμφανίζει ένα δεύτερο μέγιστο στα 2.5 Å, ενώ το δεύτερο μέγιστο της καμπύλης σάρωσης NICS_{zz} του κατιονικού cluster εμφανίζεται στην πλευρά που βρίσκονται τα ligands Cp.

3.7.5 Δεσμικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των clusters $[c\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$

Στο Σχήμα 3.51 δίνονται τα μετωπικά μοριακά τροχιακά (FMOs) των τριγωνικών clusters $[c\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$.



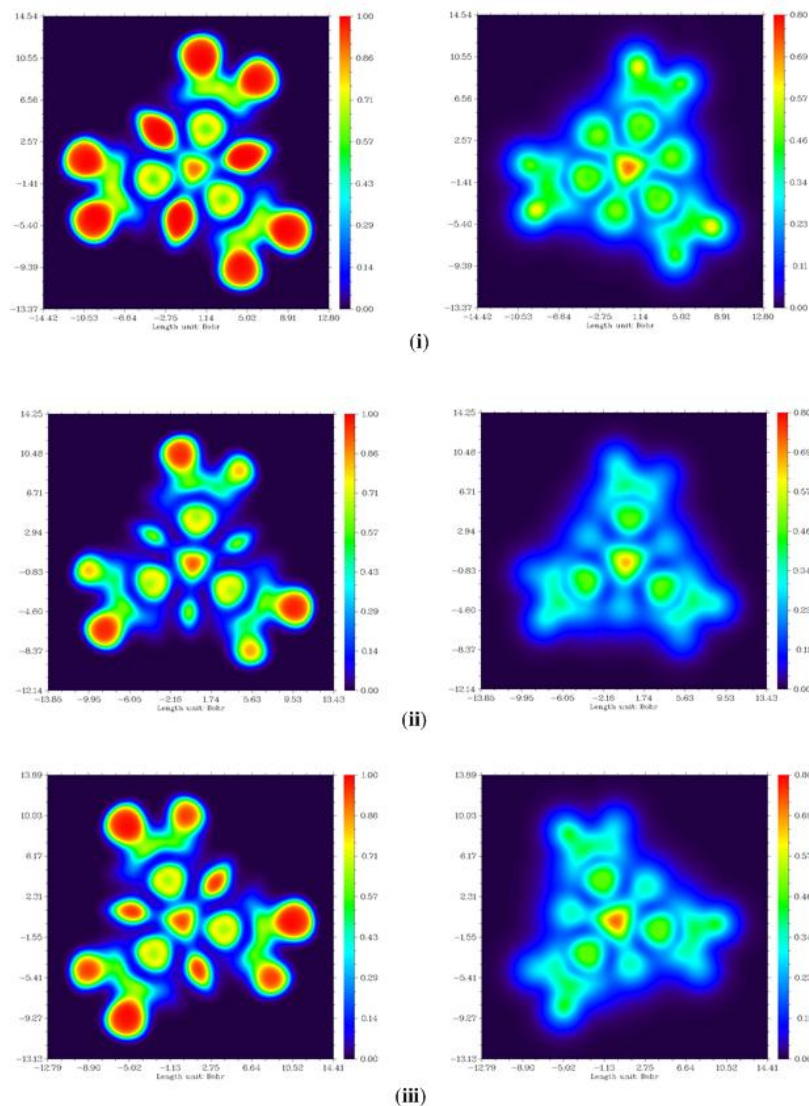
Σχήμα 3.51 Μετωπικά MOs των τριγωνικών clusters $[c\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.51, το HOMO του ανιονικού cluster, που σχηματίζεται από τα d_{z^2} AO των μεταλλικών κέντρων του La, είναι απεντοπισμένο ακριβώς επάνω από τον τριγωνικό μεταλλικό δακτύλιο. Το LUMO του ανιονικού cluster προκύπτει από γραμμικό συνδυασμό των d AO δύο μεταλλικών κέντρων La.

Το HOMO του κατιονικού cluster, που επίσης προκύπτει από συνδυασμό των d_{z^2} AO των μεταλλικών κέντρων του La, είναι απεντοπισμένο σε ολόκληρον τον τριγωνικό μεταλλικό δακτύλιο και όχι επάνω από αυτόν, όπως αυτό συμβαίνει στο ανιονικό cluster. Αξιοσημείωτο είναι ότι, το LUMO του κατιονικού cluster είναι παρόμοιο με το HOMO του ανιονικού cluster.

Για το ουδέτερο cluster, που περιλαμβάνει ένα μονήρες ηλεκτρόνιο (διπλή βασική κατάσταση), παρατηρείται ότι η μορφή του SOMO (Single Occupied Molecular Orbital) είναι παρόμοια με εκείνη του HOMO του ανιονικού cluster. Τα εκφυλισμένα LUMO και LUMO+1 προκύπτουν από γραμμικό συνδυασμό των d AO δύο μεταλλικών κέντρων La.

Με στόχο την πιο ενδελεχή μελέτη των δεσμικών ιδιοτήτων των τριγωνικών clusters $[c\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$, υπολογίστηκαν επίσης οι συναρτήσεις ELF και LOL που η δισδιάστατη γραφική τους παράσταση δίνεται στο Σχήμα 3.52.

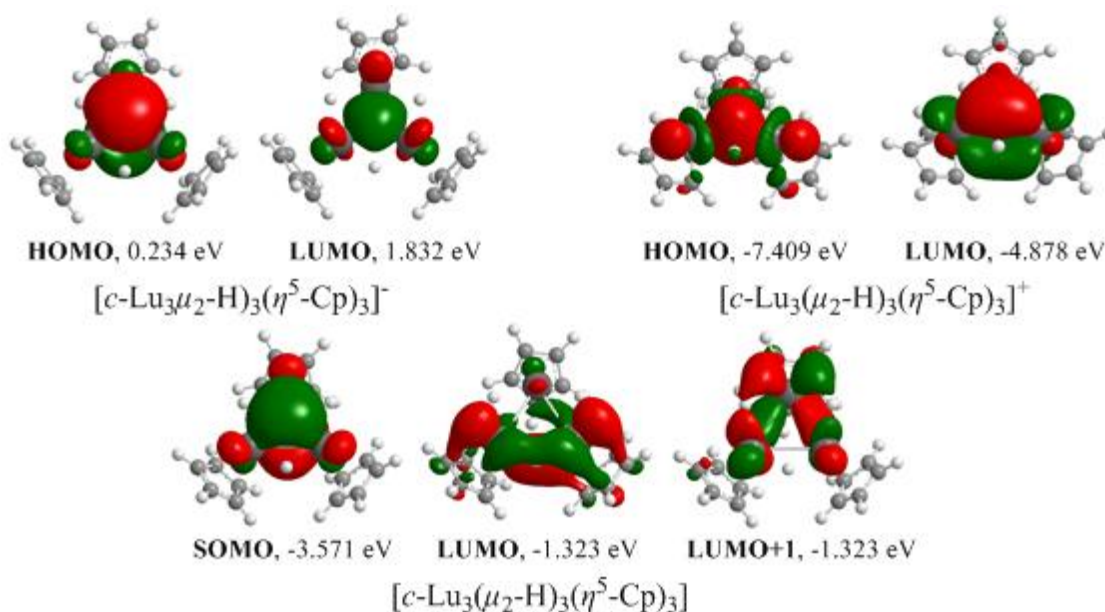


Σχήμα 3.52 Δισδιάστατη γραφική παράσταση των συναρτήσεων ELF (αριστερά) και LOL (δεξιά) για το ανιονικό (i), κατιονικό (ii) και ουδέτερο (iii) τριπυρηνικό cluster του La, $[\text{La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$.

Τόσο η ELF όσο και η LOL, μας δείχνουν ότι σε όλες τις περιπτώσεις, στο κέντρο του μεταλλικού τριγωνικού δακτυλίου υπάρχει αυξημένη ηλεκτρονική πυκνότητα (κόκκινη περιοχή), ενώ γενικά οι δεσμοί La-La δεν αναμένεται να είναι ιδιαίτερα ισχυροί. Και στα τρία τριγωνικά $[\text{La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$ δεν παρατηρείται απεντοπισμός ηλεκτρονιακής πυκνότητας στον τριμελή μεταλλικό δακτύλιο, γεγονός που εξηγεί την παρατροπικότητα (αντιαρωματικότητα) που εμφανίζουν οι δακτύλιοι αυτοί.

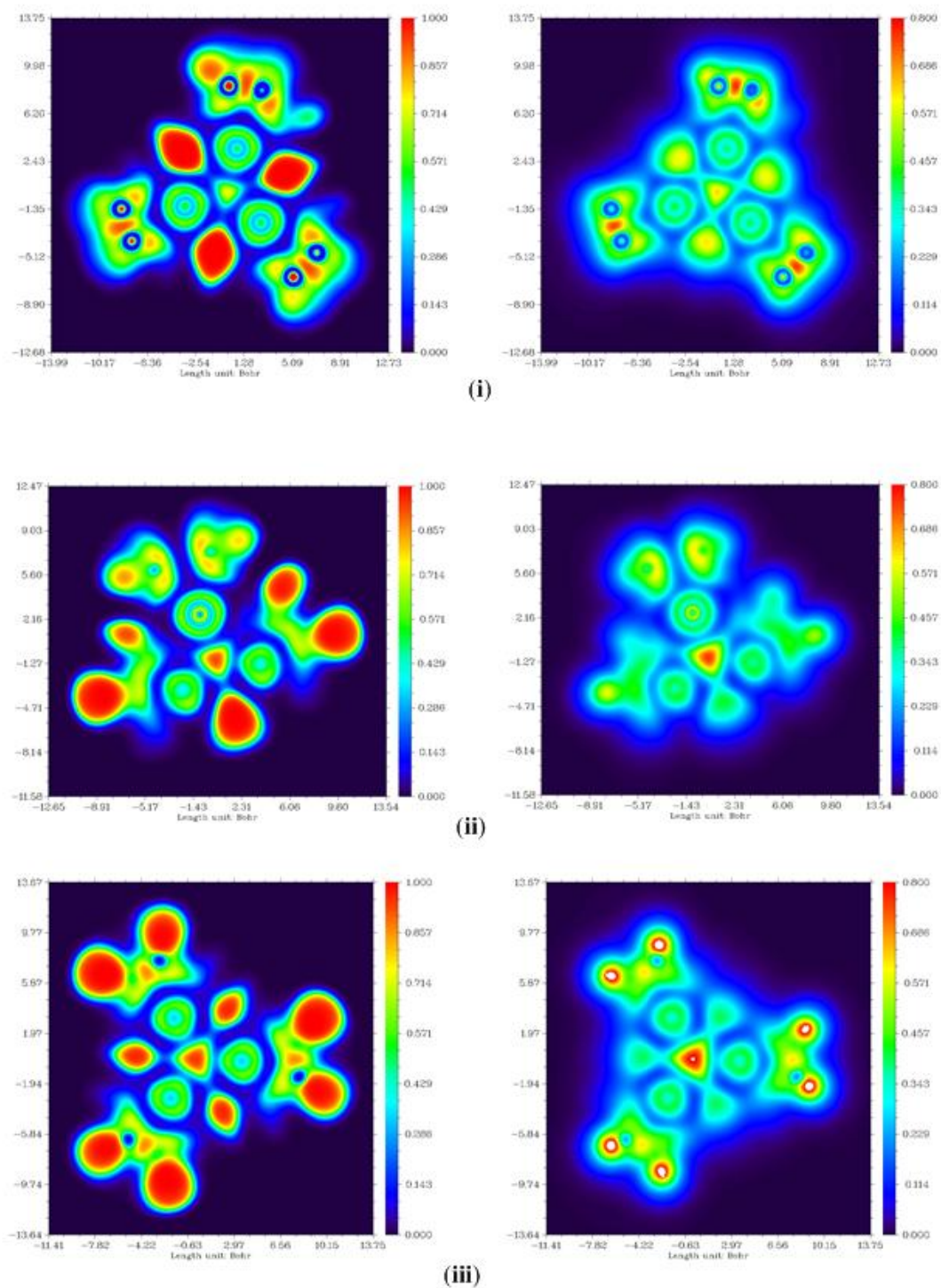
3.7.6 Δεσμικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες των clusters $[c\text{-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$

Στο Σχήμα 3.53 δίνονται τα μετωπικά μοριακά τροχιακά (FMOs) των τριγωνικών clusters $[c\text{-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$.



Σχήμα 3.53 Μετωπικά MOs των τριγωνικών clusters $[c\text{-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$.

Μια πιο ενδελεχής μελέτη των δεσμικών ιδιοτήτων των τριγωνικών clusters $[c\text{-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$, με βάση τις συναρτήσεις ELF και LOL που δίνονται στο Σχήμα 3.54 έδειξε αυξημένη ηλεκτρονική πυκνότητα (κόκκινη περιοχή) στο κέντρο των μεταλλικών δακτυλίων, ενώ η ηλεκτρονική πυκνότητα στο χώρο μεταξύ των ατόμων του Lu είναι σχετικά μικρή γεγονός που δείχνει ότι οι δεσμοί Lu-Lu δεν είναι ιδιαίτερα ισχυροί και επιβεβαιώνουν την αντιαρωματικότητα των clusters αυτών.



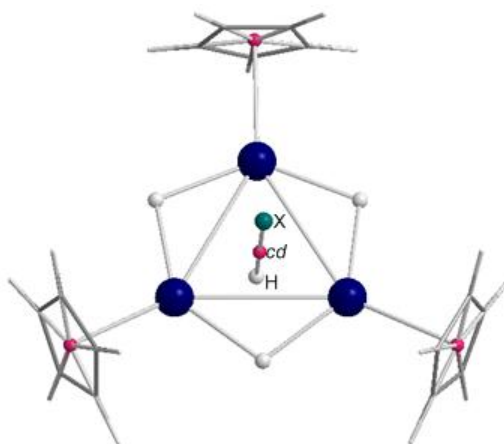
Σχήμα 3.54 Δισδιάστατη γραφική παράσταση των συναρτήσεων ELF (αριστερά) και LOL (δεξιά) για τα ανιονικό (i), κατιονικό (ii) και ουδέτερο (iii) τριπυρηνικό cluster του Lu, $[\text{Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$.

3.7.7 Πρωτοποριακές αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης υδραλογόνων συγχρόνως και στα τρία μεταλλικά κέντρα των τριγωνικών clusters $[c\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$

Στη συνέχεια, θα παραθέσουμε τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τους υπολογισμούς ηλεκτρονικής δομής που αφορούν τις αντιδράσεις των ανιονικών τριπυρηνικών clusters $[c\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ με υδραλογόνα H-X (X = F, Cl, Br, I). Από τη μελέτη αυτή προέκυψαν πολύ ενδιαφέροντα αποτελέσματα, αφού για πρώτη φορά παρατηρήθηκαν αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης που συμβαίνουν ταυτόχρονα και στα τρία μεταλλικά κέντρα των τριπυρηνικών clusters $[c\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$. Αντιδράσεις αυτού του τύπου δεν έχουν παρατηρηθεί μέχρι σήμερα.

Η αλληλεπίδραση του ανιονικού cluster $[c\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ με τα διάφορα υδραλογόνα έχει ως αποτέλεσμα την κάθετη εισδοχή του υδραλογόνου στο κέντρο του μεταλλικού δακτυλίου, La_3 , η οποία οδηγεί στην πλήρη διάσπαση του δεσμού H-X (X = F, Cl, Br και I) εξαιτίας της οξειδωτικής προσθήκης του H-X ταυτόχρονα και στα τρία μεταλλικά κέντρα. Αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης σε τρία μεταλλικά κέντρα κυκλικού μεταλλικού δακτυλίου με μια φαινομενική διάτρηση (penetration) του επιπέδου του δακτυλίου στο κέντρο του αποτελούν πρωτοποριακές αντιδράσεις που παρατηρούνται για πρώτη φορά στην παρούσα διατριβή. Το αποτέλεσμα της διάτρησης αυτής είναι η διάσπαση του δεσμού H-X και η συναρμογή των H και X κατά τον τρόπο συναρμογής μ_3 . Είναι προφανές λοιπόν το τεράστιο ενδιαφέρον που παρουσιάζει η μελέτη των αντιδράσεων αυτών. Στο Σχήμα 3.55 δίνονται οι γεωμετρικές δομές των προϊόντων των αντιδράσεων αυτών, ενώ επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι δίνονται στον Πίνακα 3.20. Η δομή που υιοθετούν όλα τα προϊόντα της οξειδωτικής προσθήκης είναι παρόμοια και έχει υψηλή συμμετρία (C_{3v}). Οι διαμεταλλικές αποστάσεις La-La στα προϊόντα $[c\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-X})(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ κυμαίνονται από 3.645 έως 3.716 Å και αυξάνονται σύμφωνα με τη σειρά: F < Cl < Br < I. Οι διαμεταλλικές αποστάσεις La-La είναι μικρότερες από το άθροισμα των ατομικών αλλά και των ομοιοπολικών ακτίνων δύο ατόμων La γεγονός που δείχνει την ύπαρξη διαμεταλλικών δεσμών, La-La. Τα μήκη των δεσμών συναρμογής που σχηματίζουν τα γεφυρωτικά ligands H με τα μεταλλικά κέντρα La παραμένουν πρακτικά αμετάβλητα και επομένως η τιμή τους δεν επηρεάζεται από το είδος του υδραλογόνου που προστίθεται. Όπως όμως φαίνεται στον Πίνακα 3.20, αυτό δεν ισχύει για τα μήκη των δεσμών $\mu_3\text{-H-La}$ των οποίων η τιμή μειώνεται σύμφωνα με τη σειρά: F > Cl > Br > I. Ακόμη, μεγαλύτερες διαφορές παρατηρούνται στα μήκη των δεσμών $\mu_3\text{-X-La}$ σε σχέση με τη φύση του αλογόνου, γεγονός που είναι βεβαίως αναμενόμενο δεδομένου ότι τα διάφορα αλογόνα έχουν διαφορετική ατομική ακτίνα. Επίσης, ο δεσμός συναρμογής που σχηματίζεται από τα τετραμερή ligands Cp και τα

μεταλλικά κέντρα La μεταβάλλεται λίγο σε σχέση με τη φύση του αλογόνου. Πολύ μεγάλες διαφορές, σε σχέση με το είδος του αλογόνου, παρατηρούνται και για την απόσταση του αλογόνου από το κέντρο του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου. Έτσι, οι αποστάσεις αυτές κυμαίνονται από 1.514 έως και 2.665 Å. Έτσι μακρύτερα από το κέντρο του μεταλλικού δακτυλίου εντοπίζεται το I, ενώ εγγύτερα προς αυτό βρίσκεται το F. Αντίθετα, δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στις αποστάσεις του μ_3 -γεφυρωτικού ligand H από το κέντρο του μεταλλικού δακτυλίου σε σχέση με τη φύση του αλογόνου.



Σχήμα 3.55 Βελτιστοποιημένη γεωμετρική δομή των προϊόντων της οξειδωτικής προσθήκης των υδραλογόνων H-X (X = F, Cl, Br, I) στο ανιονικό cluster $[c\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ που υπολογίστηκαν στην αέρια φάση στο επίπεδο θεωρίας PBE0/SARC-ZORA(La) U6-311++G(d,p)(E) (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες δεσμών σε μοίρες).

Είναι προφανές ότι, η οξειδωτική προσθήκη των διαφόρων υδραλογόνων, HX, στο ανιονικό cluster του La, $[c\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ προκαλεί τη διάσπαση του δεσμού H-X. Έχοντας υπόψη ότι το μήκος του δεσμού H-X στα “ελεύθερα” υδραλογόνα είναι ίσο με 0.920, 1.270, 1.410 και 1.610 Å για X = F, Cl, Br και I, αντίστοιχα, η μεγαλύτερη μεταβολή κατά την οξειδωτική προσθήκη παρατηρείται για το HI, ενώ η μικρότερη για το HF (η συγκεκριμένη μεταβολή του δεσμού H-X είναι ίση με 1.793, 2.022, 2.038 και 2.016 Å, αντίστοιχα). Δηλαδή, το ανιονικό cluster μπορεί να θεωρηθεί ότι προκαλεί την πλήρη διάσπαση των δεσμών H-X των υδραλογόνων με μια αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης, χωρίς προηγούμενο. Στον Πίνακα 3.21 δίνονται τα ενεργειακά δεδομένα των αντιδράσεων αυτών, από τα οποία γίνεται φανερό ότι τα προϊόντα σταθεροποιούνται κατά πολύ σε σχέση με τα αντιδρώντα.

Πίνακας 3.20 Επιλεγμένες γεωμετρικές παράμετροι των προϊόντων της οξειδωτικής προσθήκης των υδραλογόνων στο ανιονικό cluster $[c\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-X})(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ που υπολογίστηκαν στην αέρια φάση στο επίπεδο θεωρίας PBE0/SARC-ZORA(La) $\cup$ 6-311++G(d,p)(E) (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες δεσμών σε μοίρες).

Γεωμετρική Παράμετρος	X = F	X = Cl	X = Br	X = I
$R_e(\text{La-La})$	3.645	3.689	3.699	3.716
$R_e(\mu_2\text{-H-La})$	2.319	2.319	2.318	2.317
$R_e(\mu_3\text{-H-La})$	2.422	2.382	2.377	2.370
$R_e(\mu_3\text{-X-La})$	2.593	3.080	3.217	3.421
$R_e(\eta^5\text{-Cp-La})$	2.636	2.644	2.646	2.647
$R_e(\text{X-cd})$	1.514	2.225	2.406	2.665
$R_e(\text{H-cd})$	1.199	1.067	1.042	1.007
$R_e(\text{H-X})$	2.713	3.292	3.448	3.671
$\angle \text{La}-(\mu_2\text{-H})\text{-La}$	103.6	105.4	105.9	106.6
$\angle \text{La}-(\mu_3\text{-H})\text{-La}$	97.6	101.5	102.2	103.3
$\angle \text{La}-(\mu_3\text{-X})\text{-La}$	89.3	73.6	70.2	65.8

Πίνακας 3.21 Ενεργειακές παράμετροι της οξειδωτικής προσθήκης των υδραλογόνων στο ανιονικό cluster $[c\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-X})(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ που υπολογίστηκαν στην αέρια φάση στο επίπεδο θεωρίας PBE0/SARC-ZORA(La) $\cup$ 6-311++G(d,p)(E).

Ενεργειακή Παράμετρος	X = F	X = Cl	X = Br	X = I
ΔE_{tot}	78.6	94.0	98.9	104.3
$\Delta E_{\text{tot}} + \text{ZPE}$	80.6	94.3	99.0	103.9
ΔH	81.3	94.9	99.4	104.3
ΔG	72.5	86.4	90.0	94.3

Πράγματι, από τα ενεργειακά δεδομένα, που δίνονται στον παραπάνω Πίνακα, φαίνεται ότι τα προϊόντα της οξειδωτικής προσθήκης των υδραλογόνων στο ανιονικό cluster του La $[c\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$, δηλαδή τα $[c\text{-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-X})(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$, σταθεροποιούνται ενεργειακά από 79 έως και 104 kcal/mol, ενώ αν λάβουμε υπόψη την ZPE, αυτά σταθεροποιούνται από 81 έως

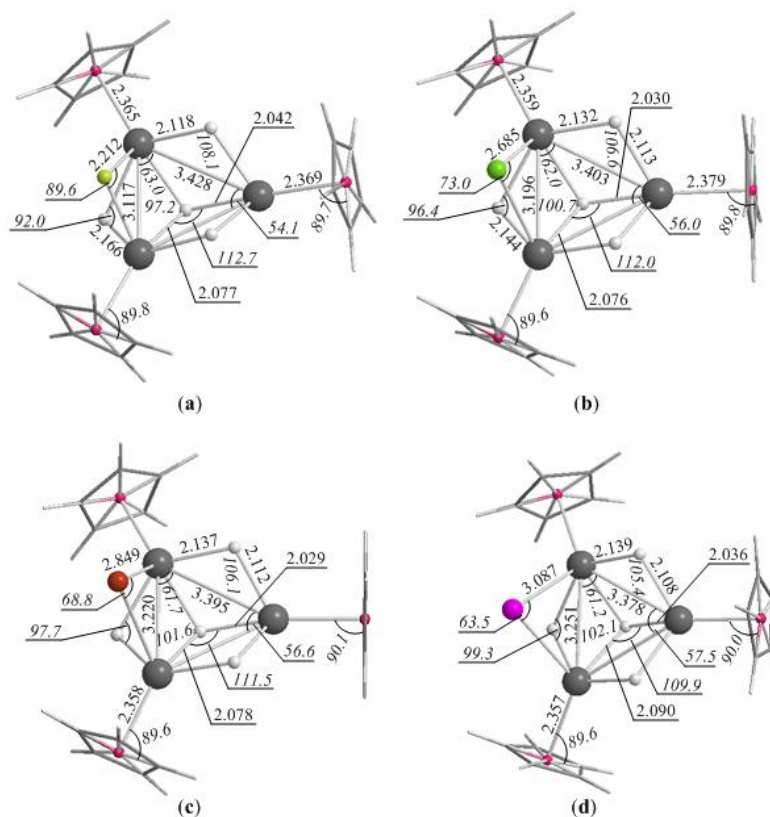
104 kcal/mol. Η μεγαλύτερη σταθεροποίηση παρατηρείται στην οξειδωτική προσθήκη του HI, ενώ τη μικρότερη για το HF. Το ίδιο ισχύει για τη μεταβολή τόσο της ενθαλπίας, ΔH που κυμαίνεται ακριβώς στην ίδια περιοχή. Τέλος, η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας, ΔG κατά την αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης του HX είναι θετική και κυμαίνεται από 73 έως 94 kcal/mol. Γενικά, όλες οι ενεργειακές παράμετροι που δίνονται στον Πίνακα 3.21, αυξάνονται σύμφωνα με τη σειρά: $F < Cl < Br < I$.

3.7.8 Πρωτοποριακές αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης υδραλογόνων συγχρόνως σε δύο από τα τρία μεταλλικά κέντρα των clusters $[c\text{-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$

Κατά την αλληλεπίδραση του ανιονικού cluster $[c\text{-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ με τα υδραλογόνα H-X ($X = F, Cl, Br$ και I) συμβαίνει αντίδραση οξειδωτικής προσθήκης, η οποία έχει ως αποτέλεσμα τη διάσπαση του δεσμού H-X, που συνοδεύεται από το σχηματισμό ενός προϊόντος στο οποίο το H συναρμόζεται κατά τρόπο μ_3 στα τρία μεταλλικά κέντρα του Lu, ενώ το αλογόνο, X συναρμόζεται κατά τρόπο μ_2 σε δύο από τα τρία μεταλλικά κέντρα Lu. Οι βελτιστοποιημένες γεωμετρικές δομές των ενώσεων που σχηματίζονται κατά την αντίδραση της οξειδωτικής προσθήκης των υδραλογόνων, HX στο ανιονικό cluster $[c\text{-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ καθώς επίσης και επιλεγμένες δομικές τους παράμετροι δίνονται στο Σχήμα 3.56.

Όπως είναι φανερό από το Σχήμα 3.56, η οξειδωτική προσθήκη των διάφορων υδραλογόνων, HX στο ανιονικό cluster $[c\text{-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενώσεων στις οποίες το αλογόνο, X είναι συναρμολογημένο κατά τρόπο μ_2 σε δύο από τα τρία μεταλλικά κέντρα Lu, ενώ σε όλες τις περιπτώσεις το ligand H συναρμόζεται κατά τρόπο μ_3 και στα τρία μεταλλικά κέντρα Lu. Ο δεσμός H-X των υδραλογόνων διασπάται σε όλες τις περιπτώσεις με την απόσταση $H\cdots X$ να είναι ίση με 2.865, 3.381, 3.547 και 3.797 Å για $X = F, Cl, Br$ και I , αντίστοιχα. Η προσθήκη των υδραλογόνων, HX προκαλεί μετατροπή του μεταλλικού τριγώνου από ισόπλευρο, που είναι στην αρχική ένωση $[c\text{-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$, σε ισοσκελές. Η πλευρά, που αποτελεί τη βάση του ισοσκελούς αυτού μεταλλικού τριγώνου, έχει μήκος σε όλες τις περιπτώσεις μικρότερο από εκείνο της αντίστοιχης πλευράς του αρχικού ανιονικού cluster. Έτσι, η απόσταση Lu-Lu είναι ίση με 3.117, 3.196, 3.220 και 3.251 Å για $X = F, Cl, Br$ και I , αντίστοιχα, δηλαδή τη μεγαλύτερη συρίκνωση την προκαλεί η συναρμογή του F, ενώ τη μικρότερη η συναρμογή του I. Αντίθετα, οι δύο άλλες πλευρές του ισοσκελούς μεταλλικού τριγώνου επιμηκύνονται σε σχέση με τις αντίστοιχες πλευρές του ισόπλευρου μεταλλικού τριγώνου του αρχικού ανιονικού cluster. Η μεγαλύτερη επιμήκυνση στην περίπτωση αυτή παρατηρείται κατά τη συναρμογή του F, ενώ τη μικρότερη κατά τη συναρμογή του I. Η απόσταση του μ_3 συναρμολογημένου ligand H από το κέντρο του τριγωνικού μεταλλικού δακτυλίου κυμαίνεται από 0.7 έως 0.8 Å. Στον Πίνακα 3.22

δίνονται επιλεγμένες ενεργειακές παράμετροι της προσθήκης των HX στο cluster $[\text{c-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$.



Σχήμα 3.56 Βελτιστοποιημένες γεωμετρικές δομές των προϊόντων της οξειδωτικής προσθήκης των υδραλογόνων HX (X = F, Cl, Br, I) στο ανιονικό cluster $[\text{c-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ που υπολογίστηκαν στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/SARC-ZORA(La) $\cup$ 6-311++G(d,p)(E) (μήκη δεσμών σε Å, γωνίες δεσμών σε μοίρες). (a) HF, (b) HCl, (c) HBr και (d) HI.

Πίνακας 3.22 Ενεργειακές παράμετροι της οξειδωτικής προσθήκης των υδραλογόνων στο ανιονικό cluster $[\text{c-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-X})(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ που υπολογίστηκαν στην αέρια φάση στο επίπεδο PBE0/SARC-ZORA(La) $\cup$ 6-311++G(d,p)(E).

Ενεργειακή Παράμετρος	X = F	X = Cl	X = Br	X = I
ΔE_{tot}	101.5	108.2	110.1	112.3
$\Delta E_{\text{tot}} + \text{ZPE}$	100.8	106.2	108.1	109.9
ΔH	102.1	106.7	108.3	110.0
ΔG	91.5	97.8	100.4	101.7

Από τα ενεργειακά δεδομένα που δίνονται στον Πίνακα 3.22, φαίνεται ότι τα προϊόντα $[\iota\text{-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-X})(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ της οξειδωτικής προσθήκης των υδραλογόνων H-X (X = F, Cl, Br, I) στο ανιονικό cluster $[\iota\text{-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$, σταθεροποιούνται ενεργειακά κατά 102 έως 110 kcal/mol, ενώ αν λάβουμε υπόψη και την ZPE, σταθεροποιούνται κατά 101 έως 108 kcal/mol. Η μεγαλύτερη σταθεροποίηση παρατηρείται κατά την προσθήκη του HBr, ενώ η μικρότερη κατά την προσθήκη του HF. Το ίδιο ισχύει και για τη μεταβολή της ενθαλπίας, ΔH , που κυμαίνεται από 102 έως 108 kcal/mol και της ελεύθερης ενέργειας, ΔG , που κυμαίνεται από 92 έως 100 kcal/mol.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Alvarez-Idaboy, J. R.; Mora-Diez, N.; Vivier-Bunge, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3715-3720.
2. Alvarez-Idaboy, J. R.; Mora-Diez, N.; Boyd, R. J.; Vivier-Bunge, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2018-2024.
3. Lev N. Krasnoperov, L. N.; Peng, J.; Marshall, P. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3110-3120.
4. Slater, J. C. *J. Chem. Phys.* **1964**, *39*, 3199.
5. Cordero, B.; Gómez, V.; Platero-Prats, Ana E.; Revés, M.; Echeverría, J.; Cremades, E.; Barragán, F.; Alvarez, S.; in "Covalent radii revisited", *Dalton Trans.*, **2008**, 2832.

4

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Μελετήθηκε η μοριακή και ηλεκτρονιακή δομή, οι δεσμικές, μαγνητικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες τριγωνικών τριπυρηνικών clusters του λευκοχρύσου, με το γενικό τύπο $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$, και των ενώσεων τους τύπου «μισού-σάντουιτς» $[(\mu_3\text{-Ti})\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]^+$ με τη βοήθεια υπολογισμών DFT.
2. Βρέθηκε ότι οι βελτιστοποιημένες διαμεταλλικές αποστάσεις Pt-Pt στα clusters αυτά είναι πολύ μικρότερες από το άθροισμα των ακτίνων van der Waals των ατόμων του Pt γεγονός που δείχνει την ύπαρξη διαμεταλλικών αλληλεπιδράσεων.
3. Τα τριγωνικά clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ παγιδεύουν ένα κατιόν θαλίου(I) και σχηματίζουν σταθερά ανόργανα μεταλλοκένια τύπου «μισού-σάντουιτς». Οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων των δακτυλίων Pt_3 και του Tl(I) στα ανόργανα αυτά μεταλλοκένια βρίσκονται στην περιοχή των 2.52 – 2.86 Å.
4. Υπολογισμοί EDA χρησιμοποιώντας τη συναρτησιακή B3LYP-D έδειξαν ότι η αλληλεπίδραση του Tl(I) με το δακτύλιο Pt_3 στα μεταλλοκένια «μισού-σάντουιτς» κυριαρχούνται από τη συνεργασία ηλεκτροστατικών και τροχιακών αλληλεπιδράσεων με πολύ μικρή συνεισφορά και δυνάμεων διασποράς.
5. Υπολογισμοί CDA έδειξαν την ύπαρξη και ισχυρών αλληλεπιδράσεων δότη-δέκτη μεταξύ του Tl(I) και των δακτυλίων Pt_3 .
6. Επιπλέον βρέθηκε μια άριστη γραμμική συσχέτιση της PA των clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ με τις ενέργειες διάσπασης δεσμού, D_0 των ενώσεων $[(\mu_3\text{-Ti})\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]^+$ «μισού-σάντουιτς», γεγονός που επιβεβαιώνει το βασικό τους χαρακτήρα.
7. Με βάση τις καμπύλες σάρωσης NICS_{zz} βρέθηκε ότι τα clusters $\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3$ είναι αρωματικά.
8. Προσομοιώθηκαν τα φάσματα απορρόφησης με υπολογισμούς TDDFT και βρέθηκε να κυριαρχούνται από ισχυρές ταινίες απορρόφησης στην υπεριώδη περιοχή του ηλεκτρονικού φάσματος.
9. Μελετήθηκε η μοριακή και ηλεκτρονιακή δομή, οι δεσμικές, μαγνητικές και φασματοσκοπικές ιδιότητες των 'θαλιοκενίων' $\{[\text{Pt}_3(\mu_2\text{-L})_3(\text{L}')_3]_2(\mu_6\text{-Ti})\}^+$ με τη βοήθεια υπολογισμών DFT.
10. Οι αποστάσεις μεταξύ των κέντρων των δακτυλίων Pt_3 και του Tl(I) , στα ανόργανα αυτά μεταλλοκένια βρίσκονται στην περιοχή των 2.932 – 3.397 Å.
11. Οι ενέργειες διάσπασης δεσμού D_0 των δεσμών $(\text{e-Pt}_3)\cdots\text{Tl}^+$, κυμαίνονται στην περιοχή από -31.5 έως -77.5 kcal/mol.

12. Έγινε πλήρης μελέτη των δεσμικών ιδιοτήτων των 'θαλιοκενίων' με βάση υπολογισμούς EDA, CDA, ELF, LOL και RDG οι οποίοι έδειξαν τη σύνθετη φύση των δεσμικών αλληλεπιδράσεων (ηλεκτροστατικές, ομοιοπολικές και δυνάμεις διασποράς).
13. Μελετήθηκαν οι φωτοφυσικές ιδιότητες των 'θαλιοκενίων' (φάσματα απορρόφησης και εκπομπής) υπολογισμούς TDDFT και αποδόθηκαν οι σχετικές μεταπτώσεις.
14. Μελετήθηκε η καταλυτική οξείδωση του CO, με καταλύτη το ανιονικό cluster του λευκοχρύσου, $[\text{Pt}_3]^-$ και προτάθηκε ο πλήρης καταλυτικός κύκλος. Όλα τα στάδια του καταλυτικού κύκλου χαρακτηρίζονται από την απουσία ενεργειακών φραγμάτων.
15. Μελετήθηκε η μοριακή και ηλεκτρονιακή δομή, οι δεσμικές ιδιότητες και οι αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης υδραλογόνων νέων τριπυρηνικών clusters του La και Lu του γενικού τύπου $[\text{c-Ln}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$ (Ln = La, Lu).
16. Όλα τα τριγωνικά clusters $[\text{c-Ln}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^{+/0/-}$ (Ln = La, Lu) υιοθετούν γεωμετρική δομή συμμετρίας C_{3v} .
17. Ιδιαίτερο ενδιαφέρουν παρουσίασαν οι αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης υδραλογόνων, H-X (X = F, Cl, Br, I) στα ανιονικά clusters $[\text{c-Ln}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ (Ln = La, Lu).
18. Παρατηρήθηκε για πρώτη φορά ένα νέο πρότυπο αντιδράσεων οξειδωτικής προσθήκης που συμβαίνει ταυτόχρονα σε τρία και δύο μεταλλικά κέντρα με προσβολή στο κέντρο των μεταλλικών δακτυλίων των clusters $[\text{c-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ και $[\text{c-Lu}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$, αντίστοιχα. Η αλληλεπίδραση του $[\text{c-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ με τα διάφορα υδραλογόνα έχει ως αποτέλεσμα την κάθετη εισδοχή του HX στο κέντρο του μεταλλικού δακτυλίου, La_3 , η οποία οδηγεί στην πλήρη διάσπαση του δεσμού H-X.
19. Η δομή που υιοθετούν όλα τα προϊόντα της οξειδωτικής προσθήκης $[\text{c-La}_3(\mu_2\text{-H})_3(\mu_3\text{-H})(\mu_3\text{-X})(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ είναι παρόμοια και έχει υψηλή συμμετρία (C_{3v}).
20. Η υψηλή δραστηριότητα των clusters $[\text{c-Ln}_3(\mu_2\text{-H})_3(\eta^5\text{-Cp})_3]^-$ (Ln = La, Lu), σε αντιδράσεις οξειδωτικής προσθήκης μας δίνουν βάσιμες ελπίδες για τη χρήση τους σε αντιδράσεις ενεργοποίησης αδρανών απλών, διπλών και τριπλών δεσμών.

5

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Περιεχόμενα

- Πίνακας Π1** Μέγιστα απορρόφησης, λ , ισχύς ταλαντωτή, f και ηλεκτρονικές διεγέρσεις των ηλεκτρονικών φασμάτων UV-Vis των clusters **2**, **3**, και **3M** στο επίπεδο CAM-B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E). 218
- Πίνακας Π2** Μέγιστα απορρόφησης, λ ισχύς ταλαντωτή, f και ηλεκτρονικές διεγέρσεις των ηλεκτρονικών φασμάτων UV-Vis των clusters **4**, **4M** και **5** στο επίπεδο CAM-B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E). 219
- Πίνακας Π3** Μέγιστα απορρόφησης, λ ισχύς ταλαντωτή, f και ηλεκτρονικές διεγέρσεις των ηλεκτρονικών φασμάτων UV-Vis των clusters **6**, **8** και **9** στο επίπεδο CAM-B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E). 220
- Πίνακας Π4** Μέγιστα απορρόφησης, λ ισχύς ταλαντωτή, f και ηλεκτρονικές διεγέρσεις των ηλεκτρονικών φασμάτων UV-Vis των clusters **2_T1**, **3_T1**, και **3M_T1** στο επίπεδο CAM-B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E). 221
- Πίνακας Π5** Μέγιστα απορρόφησης, λ ισχύς ταλαντωτή, f και ηλεκτρονικές διεγέρσεις των ηλεκτρονικών φασμάτων UV-Vis των clusters **4_T1**, **4M_T1** και **5_T1** στο επίπεδο CAM-B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E). 222
- Πίνακας Π6** Μέγιστα απορρόφησης, λ ισχύς ταλαντωτή, f και ηλεκτρονικές διεγέρσεις των ηλεκτρονικών φασμάτων UV-Vis των clusters **6_T1**, **8_T1** και **9_T1** στο επίπεδο CAM-B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E). 223
- Σχήμα Π1** Φορτία NBO για την θεμελιώδη, S_0 και την τριπλή πρώτη διεγερμένη κατάσταση, T_1 των clusters **1**, **2**, **3** και **3M** στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E) (οι τονισμένοι αριθμοί αναφέρονται στην κατάσταση T_1). 224
- Σχήμα Π2** Φορτία NBO για την θεμελιώδη, S_0 και την τριπλή πρώτη διεγερμένη κατάσταση, T_1 των clusters **4**, **4M**, **5** και **6** στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E) (οι τονισμένοι αριθμοί αναφέρονται στην κατάσταση T_1). 225
- Σχήμα Π3** Φορτία NBO για την θεμελιώδη, S_0 και την τριπλή πρώτη διεγερμένη κατάσταση, T_1 των clusters **7**, **8**, **9** και **10** στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E) (οι τονισμένοι αριθμοί αναφέρονται στην κατάσταση T_1). 226
- Σχήμα Π4** Φορτία NBO για την θεμελιώδη, S_0 και την τριπλή πρώτη διεγερμένη κατάσταση, T_1 των clusters **1_T1**, **2_T1**, **3_T1**, **3M_T1**, **4_T1**, **5_T1** και **6_T1** στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E) (οι τονισμένοι αριθμοί αναφέρονται στην κατάσταση T_1). 227
- Σχήμα Π5** Φορτία NBO για την θεμελιώδη, S_0 και την τριπλή πρώτη διεγερμένη κατάσταση, T_1 των clusters **7_T1**, **8_T1**, **9_T1**, και **10_T1** στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E) (οι τονισμένοι αριθμοί αναφέρονται στην κατάσταση T_1). 228

Πίνακας Π1 Μέγιστα απορρόφησης, λ ισχύς ταλαντωτή, f και ηλεκτρονικές διεγέρσεις των ηλεκτρονικών φασμάτων UV-Vis των clusters **2**, **3**, και **3M** στο επίπεδο CAM-B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E).

Cluster	λ (nm)	f (a.u.)	Ηλεκτρονική Διέγερση
2	338	0.034	H-4 $\rightarrow$ L (76%)
	337	0.031	H-7 $\rightarrow$ L (76%)
	304	0.057	H-6 $\rightarrow$ L+1 (30%), H-1 $\rightarrow$ L+1 (12%), H $\rightarrow$ L+1 (43%)
	304	0.055	H-5 $\rightarrow$ L+1 (30%), H-1 $\rightarrow$ L+1 (43%), H $\rightarrow$ L+1 (12%)
	290	0.052	H-9 $\rightarrow$ L (63%), H-8 $\rightarrow$ L+1 (29%)
	279	0.032	H-9 $\rightarrow$ L (24%), H-8 $\rightarrow$ L+1 (68%)
	273	0.037	H-11 $\rightarrow$ L (30%), H-6 $\rightarrow$ L+1 (47%)
	237	0.198	H-10 $\rightarrow$ L (33%), H-5 $\rightarrow$ L+1 (13%), H-1 $\rightarrow$ L+1 (17%)
	237	0.182	H-11 $\rightarrow$ L (32%), H-6 $\rightarrow$ L+1 (13%), H $\rightarrow$ L+1 (16%)
	223	0.019	H-1 $\rightarrow$ L+5 (40%), H $\rightarrow$ L+4 (40%)
3	348	0.153	H $\rightarrow$ L+1 (87%)
	341	0.173	H-1 $\rightarrow$ L+1 (88%)
	317	0.013	H-8 $\rightarrow$ L (30%), H-6 $\rightarrow$ L (24%), H-3 $\rightarrow$ L (21%)
	284	0.070	H-12 $\rightarrow$ L+1 (11%), H-11 $\rightarrow$ L (47%), H-4 $\rightarrow$ L (15%)
	267	0.071	H-2 $\rightarrow$ L (29%), H-1 $\rightarrow$ L+4 (14%), H $\rightarrow$ L+2 (13%)
	255	0.071	H-13 $\rightarrow$ L (10%), H-4 $\rightarrow$ L (10%), H $\rightarrow$ L+2 (10%)
	254	0.069	H-3 $\rightarrow$ L+1 (17%), H $\rightarrow$ L+2 (20%)
	249	0.152	H-5 $\rightarrow$ L+1 (26%), H-1 $\rightarrow$ L+2 (13%)
	248	0.172	H-1 $\rightarrow$ L+4 (23%)
	245	0.100	H-5 $\rightarrow$ L (11%), H-3 $\rightarrow$ L+1 (15%), H-1 $\rightarrow$ L+4 (17%)
	244	0.241	H-10 $\rightarrow$ L (25%), H-1 $\rightarrow$ L+3 (19%)
	229	0.117	H-8 $\rightarrow$ L+2 (14%), H-3 $\rightarrow$ L+2 (27%)
	228	0.166	H-7 $\rightarrow$ L+2 (16%), H-2 $\rightarrow$ L+2 (26%)
3M	392	0.109	H-1 $\rightarrow$ L (93%)
	392	0.109	H $\rightarrow$ L (93%)
	340	0.004	H-3 $\rightarrow$ L (95%)
	340	0.004	H-2 $\rightarrow$ L (95%)
	292	0.010	H-8 $\rightarrow$ L+1 (26%), H-4 $\rightarrow$ L+1 (58%)
	274	0.066	H-7 $\rightarrow$ L+1 (79%)
	274	0.066	H-6 $\rightarrow$ L+1 (79%)
	268	0.099	H-8 $\rightarrow$ L+1 (47%), H-4 $\rightarrow$ L+1 (32%)
			H-13 $\rightarrow$ L (15%), H-11 $\rightarrow$ L+1 (36%), H-1 $\rightarrow$ L+2 (12%),
	252	0.113	H $\rightarrow$ L+3 (12%)
			H-12 $\rightarrow$ L (15%), H-10 $\rightarrow$ L+1 (36%), H-1 $\rightarrow$ L+3 (12%),
	252	0.113	H $\rightarrow$ L+2 (12%)
	220	0.053	H-13 $\rightarrow$ L (34%), H-1 $\rightarrow$ L+6 (15%), H $\rightarrow$ L+7 (15%)
	220	0.053	H-12 $\rightarrow$ L (34%), H-1 $\rightarrow$ L+7 (15%), H $\rightarrow$ L+6 (15%)

Πίνακας Π2 Μέγιστα απορρόφησης, λ , ισχύς ταλαντωτή, f και ηλεκτρονικές διεγέρσεις των ηλεκτρονικών φασμάτων UV-Vis των clusters **4**, **4M** και **5** στο επίπεδο CAM-B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E).

Cluster	λ (nm)	f (a.u.)	Ηλεκτρονική Διέγερση
4	401	0.221	H→L (90%)
	399	0.231	H-1→L (90%)
	320	0.034	H-15→L (13%), H-10→L (31%), H-4→L+2 (10%), H-2→L (27%)
	302	0.010	H-9→L+1 (70%)
	290	0.602	H-1→L+3 (29%), H→L+2 (30%)
	290	0.602	H-1→L+2 (32%), H→L+3 (28%)
	262	0.031	H-14→L+1 (61%)
	248	0.040	H-19→L+1 (13%), H-17→L (10%)
	247	0.036	H-18→L+1 (11%), H-16→L (10%)
	244	0.075	H-4→L+2 (18%), H-3→L+3 (22%), H-2→L (21%)
4M	370	0.039	H-3→L (12%), H-2→L (16%), H→L (61%)
	370	0.039	H-3→L (16%), H-2→L (12%), H-1→L (61%)
	366	0.023	H-2→L (68%), H→L (22%)
	366	0.023	H-3→L (68%), H-1→L (22%)
	278	0.042	H-5→L+1 (82%)
	278	0.042	H-6→L+1 (82%)
			H-1→L+2 (20%), H-1→L+3 (12%), H→L+2 (12%), H→L+3 (20%)
	257	0.093	
	246	0.096	H-9→L+1 (27%), H-8→L+1 (58%)
	221	0.302	H-12→L (15%), H-4→L+2 (47%)
5	209	0.068	H-13→L (14%), H-9→L+2 (46%)
	362	0.042	H-5→L (25%), H-1→L (50%)
	362	0.042	H-6→L (23%), H→L (50%)
	326	0.016	H-6→L (46%), H-4→L+1 (13%), H-3→L+1 (11%), H→L (14%)
	326	0.015	H-5→L (44%), H-4→L+1 (10%), H-3→L+1 (11%), H-1→L (13%)
	292	0.289	H-4→L+1 (17%), H-3→L+1 (35%), H→L (13%)
	292	0.290	H-4→L+1 (34%), H-3→L+1 (15%), H-1→L (13%)
	257	0.118	H-9→L+1 (88%)
	255	0.055	H-10→L+1 (55%)
	238	0.056	H-1→L+3 (13%), H→L+2 (13%)
			H-12→L (22%), H-2→L+2 (18%), H-1→L+2 (10%), H→L+3 (10%)
	214	0.144	

Πίνακας Π3 Μέγιστα απορρόφησης, λ , ισχύς ταλαντωτή, f και ηλεκτρονικές διεγέρσεις των ηλεκτρονικών φασμάτων UV-Vis των clusters **6**, **8** και **9** στο επίπεδο CAM-B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E).

Cluster	λ (nm)	f (a.u.)	Ηλεκτρονική Διέγερση
6	423.4	0.108	H-5 $\rightarrow$ L (12%), H-2 $\rightarrow$ L (74%)
	395.1	0.031	H-9 $\rightarrow$ L (22%), H-3 $\rightarrow$ L (68%)
	342.2	0.074	H-9 $\rightarrow$ L (42%), H-4 $\rightarrow$ L (27%), H-3 $\rightarrow$ L (22%)
	282.5	0.098	H-2 $\rightarrow$ L+1 (10%), H $\rightarrow$ L+1 (57%)
	246.9	0.053	H-15 $\rightarrow$ L (35%), H-14 $\rightarrow$ L (10%)
	240.1	0.093	H-1 $\rightarrow$ L+1 (25%)
	239.1	0.907	H-6 $\rightarrow$ L+1 (16%), H-4 $\rightarrow$ L+2 (15%), H-3 $\rightarrow$ L+2 (32%)
	236.3	0.079	H-9 $\rightarrow$ L+1 (68%)
	231.6	0.035	H-11 $\rightarrow$ L+1 (28%), H-2 $\rightarrow$ L+4 (43%)
	221.3	0.086	H-14 $\rightarrow$ L+1 (22%), H-9 $\rightarrow$ L+2 (21%), H-5 $\rightarrow$ L+3 (12%)
	209.9	0.230	H-3 $\rightarrow$ L+3 (42%)
8	413.3	0.017	H-5 $\rightarrow$ L (26%), H $\rightarrow$ L (63%)
	402.0	0.024	H-3 $\rightarrow$ L (31%), H-1 $\rightarrow$ L (63%)
	370.6	0.016	H-9 $\rightarrow$ L (10%), H-2 $\rightarrow$ L (80%)
	349.5	0.031	H-8 $\rightarrow$ L (20%), H-7 $\rightarrow$ L (11%), H-3 $\rightarrow$ L (37%), H-1 $\rightarrow$ L (18%)
	330.3	0.021	H-9 $\rightarrow$ L (23%), H-5 $\rightarrow$ L (52%), H $\rightarrow$ L (10%)
	315.9	0.070	H-9 $\rightarrow$ L (59%), H-5 $\rightarrow$ L (12%), H $\rightarrow$ L (11%)
	285.2	0.118	H-4 $\rightarrow$ L+1 (74%)
	270.8	0.043	H-6 $\rightarrow$ L+1 (72%)
	252.2	0.020	H-14 $\rightarrow$ L (44%), H-1 $\rightarrow$ L+2 (21%)
	251.4	0.078	H-9 $\rightarrow$ L+1 (69%), H-5 $\rightarrow$ L+1 (12%)
	224.4	0.021	H-11 $\rightarrow$ L+1 (36%)
	214.2	0.037	H-18 $\rightarrow$ L (24%), H-15 $\rightarrow$ L (37%), H-14 $\rightarrow$ L+1 (14%)
	211.2	0.214	H-16 $\rightarrow$ L+1 (13%), H-5 $\rightarrow$ L+2 (12%), H-2 $\rightarrow$ L+2 (35%)
	209.1	0.050	H-14 $\rightarrow$ L+1 (12%)
9	208.5	0.057	H-2 $\rightarrow$ L+2 (10%)
	396.2	0.044	H-2 $\rightarrow$ L (22%), H $\rightarrow$ L (70%)
	382.6	0.016	H-4 $\rightarrow$ L (13%), H-1 $\rightarrow$ L (77%)
	348.4	0.016	H-5 $\rightarrow$ L+1 (19%), H-2 $\rightarrow$ L (67%), H $\rightarrow$ L (11%)
	308.0	0.199	H-5 $\rightarrow$ L+1 (65%), H $\rightarrow$ L (10%)
	297.3	0.175	H-10 $\rightarrow$ L+1 (16%), H-4 $\rightarrow$ L (20%), H-3 $\rightarrow$ L+1 (19%)
	283.0	0.060	H-1 $\rightarrow$ L+3 (12%), H $\rightarrow$ L+2 (64%)
	271.4	0.083	H-11 $\rightarrow$ L+1 (36%), H-10 $\rightarrow$ L+1 (13%), H $\rightarrow$ L+3 (15%)
	267.7	0.058	H-11 $\rightarrow$ L+1 (23%), H-10 $\rightarrow$ L+1 (34%)
	259.3	0.025	H-1 $\rightarrow$ L+3 (51%), H $\rightarrow$ L+3 (14%)
	253.7	0.017	H-1 $\rightarrow$ L+4 (87%)
	240.5	0.122	H-12 $\rightarrow$ L (60%), H-2 $\rightarrow$ L+2 (11%)
	238.3	0.018	H $\rightarrow$ L+7 (43%), H $\rightarrow$ L+8 (18%)
	237.1	0.019	H-1 $\rightarrow$ L+6 (69%)
	233.7	0.096	H-13 $\rightarrow$ L (44%), H-7 $\rightarrow$ L+2 (21%), H-4 $\rightarrow$ L+2 (11%)

Πίνακας Π4 Μέγιστα απορρόφησης, λ , ισχύς ταλαντωτή, f και ηλεκτρονικές διεγέρσεις των ηλεκτρονικών φασμάτων UV-Vis των clusters **2_T1**, **3_T1**, και **3M_T1** στο επίπεδο CAM-B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E).

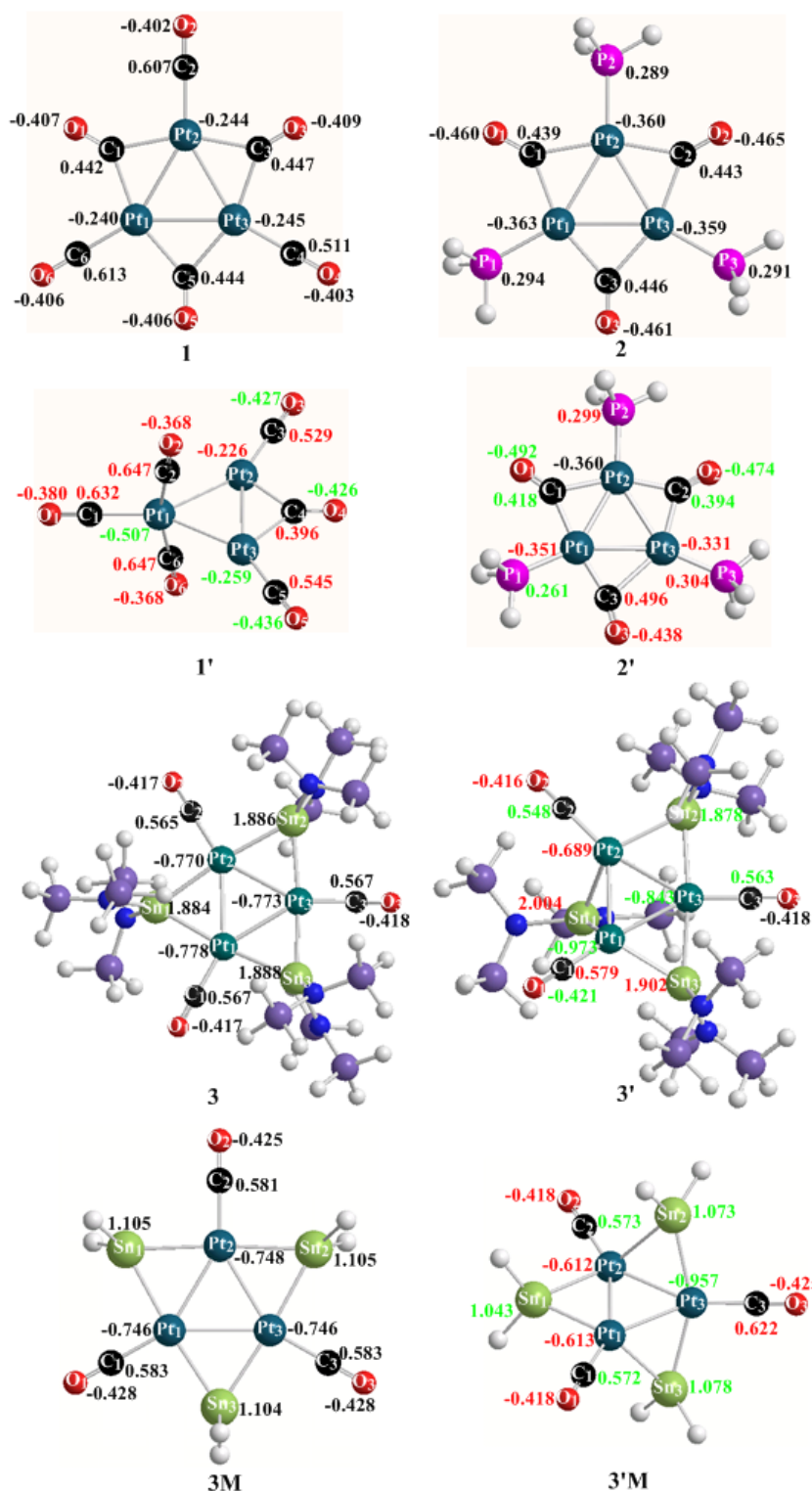
Cluster	λ (nm)	f (a.u.)	Ηλεκτρονική Διέγερση
2_T1	327.8	0.027	H-2→L (73%)
	324.9	0.020	H-4→L (83%)
	292.5	0.183	H-6→L (64%), H-2→L (15%)
	282.2	0.077	H-10→L (10%), H→L+3 (53%)
	282.0	0.076	H-1→L+3 (53%)
	273.9	0.020	H-2→L+1 (85%)
	273.7	0.020	H-2→L+2 (85%)
			H-10→L (11%), H-7→L+1 (10%), H-6→L+1 (13%), H-6→L+2 (18%)
	241.2	0.022	H-11→L (11%), H-7→L+2 (12%), H-6→L+1 (20%), H-6→L+2 (15%)
	241.0	0.023	
	237.3	0.084	H-14→L (10%), H-9→L+1 (34%), H-8→L+2 (30%)
	237.0	0.080	H-10→L (14%), H-6→L+1 (12%), H-6→L+2 (17%)
	236.8	0.082	H-11→L (15%), H-6→L+1 (16%), H-6→L+2 (11%)
	221.7	0.052	H→L+4 (33%)
	221.5	0.050	H-1→L+4 (31%)
	221.2	0.073	H-14→L (59%)
3_T1	345.2	0.123	H→L+1 (79%)
	343.8	0.111	H-1→L+1 (80%)
	313.3	0.103	H-2→L (46%), H-1→L+3 (13%)
	282.6	0.053	H-11→L (24%), H-7→L (20%), H-6→L (15%)
	280.6	0.047	H-14→L (17%), H-6→L (48%)
	278.0	0.056	H-13→L (60%)
	258.2	0.031	H-11→L+1 (10%), H-5→L+1 (16%), H-2→L+1 (12%)
	255.5	0.132	H-10→L+1 (10%), H-4→L+1 (13%), H→L+4 (25%)
	255.0	0.155	H-1→L+4 (31%)
	252.7	0.085	H-11→L+1 (22%)
	250.0	0.097	H-12→L+1 (15%)
	249.1	0.363	H-4→L+1 (15%), H→L+4 (26%)
3M_T1	248.6	0.246	H-5→L+1 (11%), H-1→L+4 (19%)
	432.1	0.049	H-1→L (70%), H→L (13%)
	432.1	0.049	H-1→L (13%), H→L (70%)
	355.9	0.018	H-1→L+3 (39%), H→L+2 (39%)
	355.9	0.018	H-1→L+2 (39%), H→L+3 (39%)
	321.2	0.047	H-3→L+1 (15%), H-2→L+1 (62%)
	300.2	0.073	H-6→L+1 (12%), H-5→L+1 (50%)
	300.2	0.073	H-7→L+1 (12%), H-4→L+1 (50%)
	299.7	0.068	H-3→L+1 (77%)
	296.0	0.019	H-2→L+5 (71%)
	274.6	0.022	H-9→L (14%), H-7→L+5 (11%), H-6→L+4 (11%)
	272.2	0.023	H-9→L (14%), H-7→L+5 (14%), H-6→L+4 (14%)
	264.1	0.020	H-8→L+4 (10%), H-7→L+4 (28%), H-6→L+5 (28%)

Πίνακας Π5 Μέγιστα απορρόφησης, λ ισχύς ταλαντωτή, f , και ηλεκτρονικές διεγέρσεις των ηλεκτρονικών φασμάτων UV-Vis των clusters **4_T1**, **4M_T1** και **5_T1** στο επίπεδο CAM-B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E).

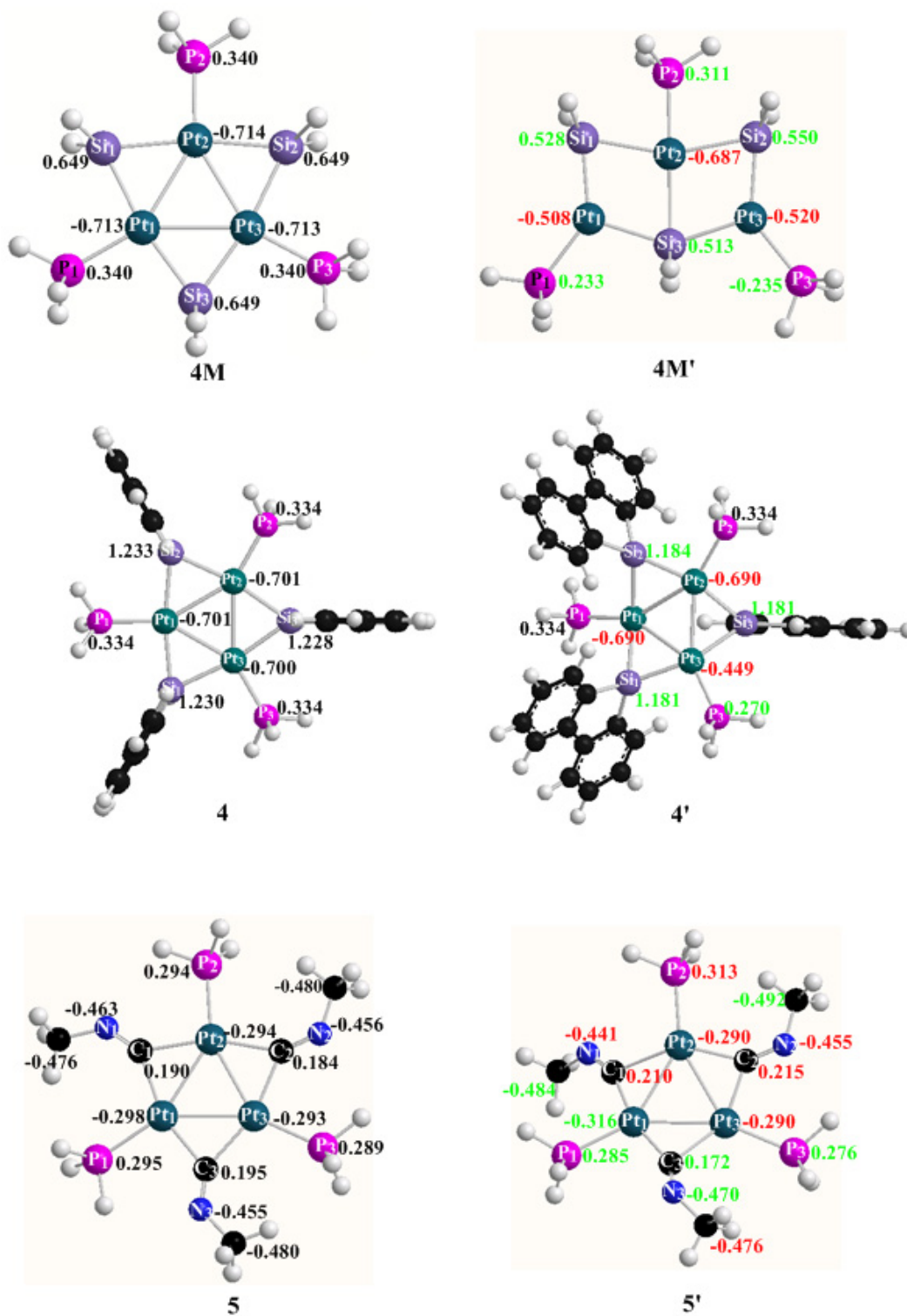
Cluster	λ (nm)	f (a.u.)	Ηλεκτρονική Διέγερση
4_T1	397.5	0.211	H-4 $\rightarrow$ L (38%), H-2 $\rightarrow$ L (52%)
	397.5	0.211	H-3 $\rightarrow$ L (38%), H-1 $\rightarrow$ L (52%)
	300.9	0.032	H-6 $\rightarrow$ L+1 (71%)
	299.4	0.068	H-16 $\rightarrow$ L (10%), H-12 $\rightarrow$ L (32%), H-10 $\rightarrow$ L (12%)
	295.7	0.070	H-15 $\rightarrow$ L (14%), H-13 $\rightarrow$ L (46%)
	289.1	0.025	H-15 $\rightarrow$ L (26%), H-12 $\rightarrow$ L+1 (32%), H-6 $\rightarrow$ L+3 (12%)
	285.5	0.265	H-16 $\rightarrow$ L (24%), H-13 $\rightarrow$ L+1 (19%)
	282.7	0.073	H-9 $\rightarrow$ L (15%), H-5 $\rightarrow$ L (36%)
	280.5	0.026	H-8 $\rightarrow$ L (49%)
	278.7	0.069	H-16 $\rightarrow$ L+1 (25%), H-6 $\rightarrow$ L+3 (52%)
	275.6	0.072	H-14 $\rightarrow$ L+1 (65%)
	271.1	0.030	H-14 $\rightarrow$ L+1 (15%), H-9 $\rightarrow$ L (32%)
	270.8	0.032	H $\rightarrow$ L+3 (49%)
	261.4	0.044	H-4 $\rightarrow$ L+4 (17%), H-3 $\rightarrow$ L+5 (17%), H $\rightarrow$ L (18%)
	260.9	0.077	H-17 $\rightarrow$ L+3 (13%), H-7 $\rightarrow$ L+1 (13%), H $\rightarrow$ L+3 (17%)
4M_T1	405.9	0.041	H $\rightarrow$ L (84%)
	405.8	0.041	H-1 $\rightarrow$ L (84%)
	304.3	0.052	H-2 $\rightarrow$ L+1 (70%)
	286.4	0.089	H-2 $\rightarrow$ L+2 (16%), H-1 $\rightarrow$ L+5 (18%), H $\rightarrow$ L+4 (18%)
	286.4	0.089	H-2 $\rightarrow$ L+3 (16%), H-1 $\rightarrow$ L+4 (18%), H $\rightarrow$ L+5 (18%)
	286.3	0.042	H-7 $\rightarrow$ L+1 (81%)
	266.6	0.023	H-9 $\rightarrow$ L (30%)
	262.6	0.015	H-7 $\rightarrow$ L+2 (80%)
	262.6	0.015	H-7 $\rightarrow$ L+3 (80%)
			H-6 $\rightarrow$ L+4 (12%), H-5 $\rightarrow$ L+5 (12%), H-4 $\rightarrow$ L+4 (17%),
5_T1	255.0	0.039	H-3 $\rightarrow$ L+5 (17%)
	248.1	0.046	H-13 $\rightarrow$ L (14%), H-4 $\rightarrow$ L+5 (18%), H-3 $\rightarrow$ L+4 (18%)
	409.5	0.001	H $\rightarrow$ L (90%)
	337.5	0.077	H-4 $\rightarrow$ L (19%), H-1 $\rightarrow$ L+1 (69%)
	297.7	0.068	H-7 $\rightarrow$ L (24%), H-5 $\rightarrow$ L (14%), H-4 $\rightarrow$ L (21%)
	297.7	0.068	H-8 $\rightarrow$ L (24%), H-5 $\rightarrow$ L (21%), H-4 $\rightarrow$ L (14%)
			H-6 $\rightarrow$ L+1 (15%), H-3 $\rightarrow$ L (22%), H-3 $\rightarrow$ L+1 (30%), H-2 $\rightarrow$ L (17%)
	291.7	0.060	
	286.2	0.111	H-7 $\rightarrow$ L (24%), H-5 $\rightarrow$ L (16%), H-5 $\rightarrow$ L+1 (20%)
	286.2	0.111	H-8 $\rightarrow$ L (24%), H-4 $\rightarrow$ L (16%), H-4 $\rightarrow$ L+1 (20%)
	271.5	0.098	H-9 $\rightarrow$ L (64%)
			H-7 $\rightarrow$ L+1 (10%), H-5 $\rightarrow$ L+3 (12%), H-4 $\rightarrow$ L+2 (12%),
	265.3	0.102	H-3 $\rightarrow$ L+2 (10%)
	260.7	0.018	H-9 $\rightarrow$ L+1 (80%)
			H-8 $\rightarrow$ L+2 (12%), H-7 $\rightarrow$ L+3 (12%), H-1 $\rightarrow$ L+5 (17%),
	239.1	0.130	H $\rightarrow$ L+4 (17%)
	237.4	0.055	H-9 $\rightarrow$ L+2 (41%), H-9 $\rightarrow$ L+3 (36%)
	232.3	0.019	H-10 $\rightarrow$ L (18%)
	231.7	0.045	H-1 $\rightarrow$ L+4 (22%), H $\rightarrow$ L+5 (22%)

Πίνακας Π6 Μέγιστα απορρόφησης, λ , ισχύς ταλαντωτή, f και ηλεκτρονικές διεγέρσεις των ηλεκτρονικών φασμάτων UV-Vis των clusters **6_Tl**, **8_Tl** και **9_Tl** στο επίπεδο CAM-B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt)U6-31G(d,p)(E).

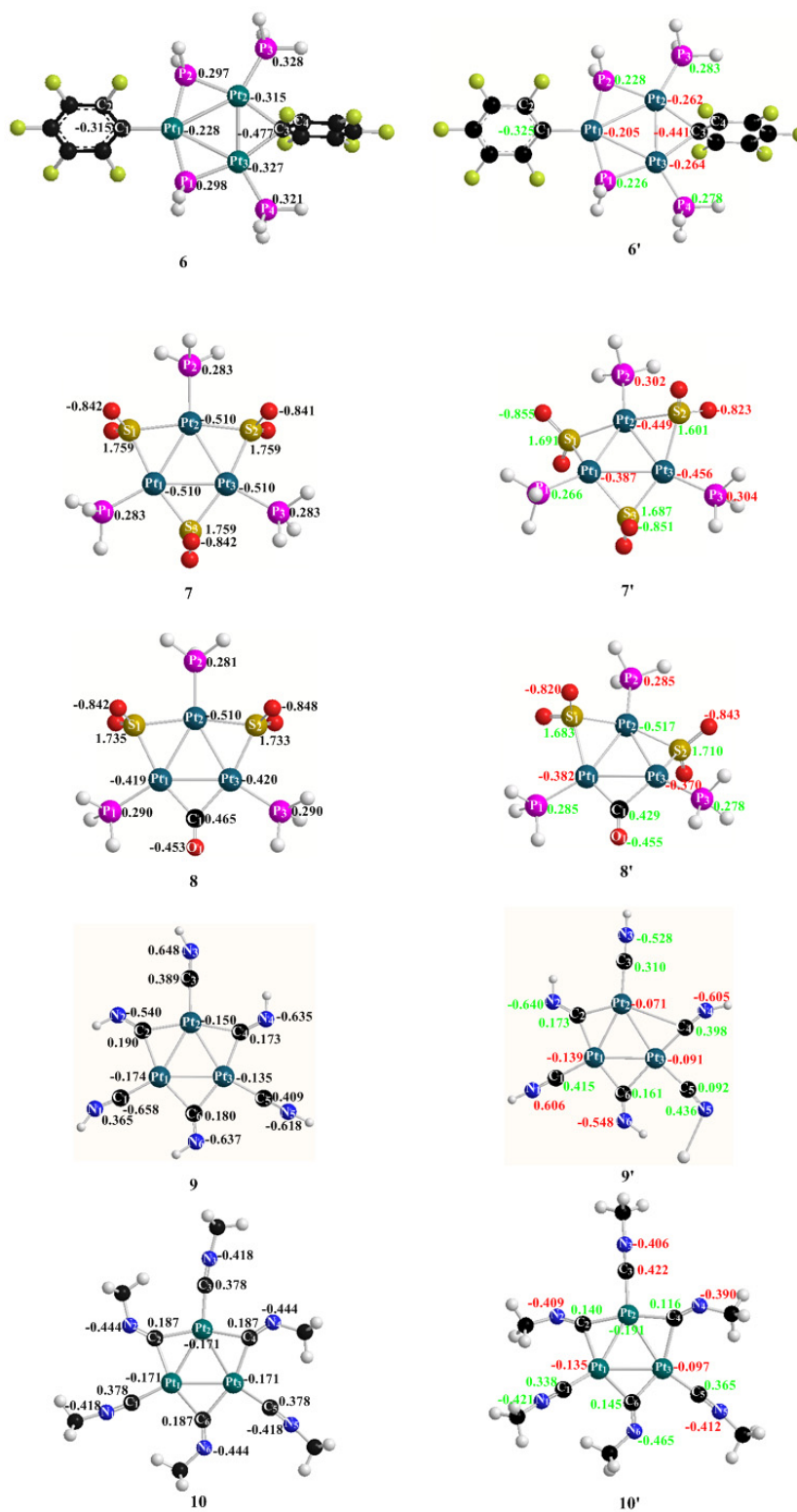
Cluster	λ (nm)	f (a.u.)	Ηλεκτρονική Διέγερση
6_Tl	416.6	0.109	H-2→L (82%)
	354.6	0.030	H-7→L (10%), H-3→L (38%), H→L (26%)
	342.7	0.035	H→L+1 (64%), H→L+3 (14%)
	333.7	0.049	H-9→L (23%), H-5→L (12%), H-3→L (26%)
	278.0	0.033	H-14→L (13%), H-7→L+1 (12%), H-3→L+3 (10%)
	260.2	0.040	H-8→L+1 (13%), H-2→L+3 (11%), H-2→L+4 (18%)
	255.1	0.050	H-3→L+3 (15%), H-2→L+4 (24%)
	254.2	0.183	H-13→L (10%), H-2→L+4 (10%)
	248.1	0.192	H-8→L+1 (24%)
	240.0	0.040	H-6→L+2 (49%)
	238.8	0.098	H-11→L+1 (22%), H-10→L+1 (17%), H-3→L+4 (20%)
	233.2	0.082	H-15→L (20%)
	232.6	0.105	H-15→L (10%), H-6→L+2 (10%)
	227.3	0.165	H-5→L+3 (11%)
8_Tl	413.3	0.017	H-5→L (26%), H→L (63%)
	402.0	0.024	H-3→L (31%), H-1→L (63%)
	370.6	0.016	H-9→L (10%), H-2→L (80%)
	349.5	0.031	H-8→L (20%), H-7→L (11%), H-3→L (37%), H-1→L (18%)
	330.3	0.021	H-9→L (23%), H-5→L (52%), H→L (10%)
	285.2	0.118	H-4→L+1 (74%)
	251.8	0.060	H-12→L (47%)
	251.4	0.078	H-9→L+1 (69%), H-5→L+1 (12%)
	225.5	0.089	H-19→L (10%), H-10→L+1 (32%), H-7→L+2 (10%)
	211.2	0.214	H-16→L+1 (13%), H-5→L+2 (12%), H-2→L+2 (35%)
	209.1	0.050	H-14→L+1 (12%)
9_Tl	208.5	0.057	H-2→L+2 (10%)
	341.3	0.080	H-5→L (12%), H→L+1 (77%)
	320.9	0.027	H-4→L (27%), H-1→L+1 (56%)
	294.4	0.028	H-7→L (44%), H-5→L (22%)
	288.4	0.071	H-6→L (14%), H-5→L+1 (32%), H-4→L (23%)
	283.9	0.091	H-7→L (15%), H-5→L (20%), H-4→L+1 (31%)
	282.6	0.066	H-8→L+1 (29%), H-7→L+1 (14%), H-2→L (18%)
	275.1	0.132	H-8→L+1 (28%), H-6→L+1 (11%), H-2→L (36%)
	271.1	0.075	H-11→L (15%), H-7→L+1 (51%)
	254.2	0.095	H-10→L (11%), H-3→L+3 (15%), H-2→L+2 (26%)
	252.8	0.124	H-10→L+1 (12%), H-2→L+3 (27%)
	232.1	0.116	H-7→L+2 (34%), H-6→L+3 (34%)
	220.8	0.079	H→L+4 (43%)
	218.3	0.033	H-13→L (15%), H-12→L+1 (19%), H→L+7 (14%)
	215.1	0.061	H-1→L+4 (41%)



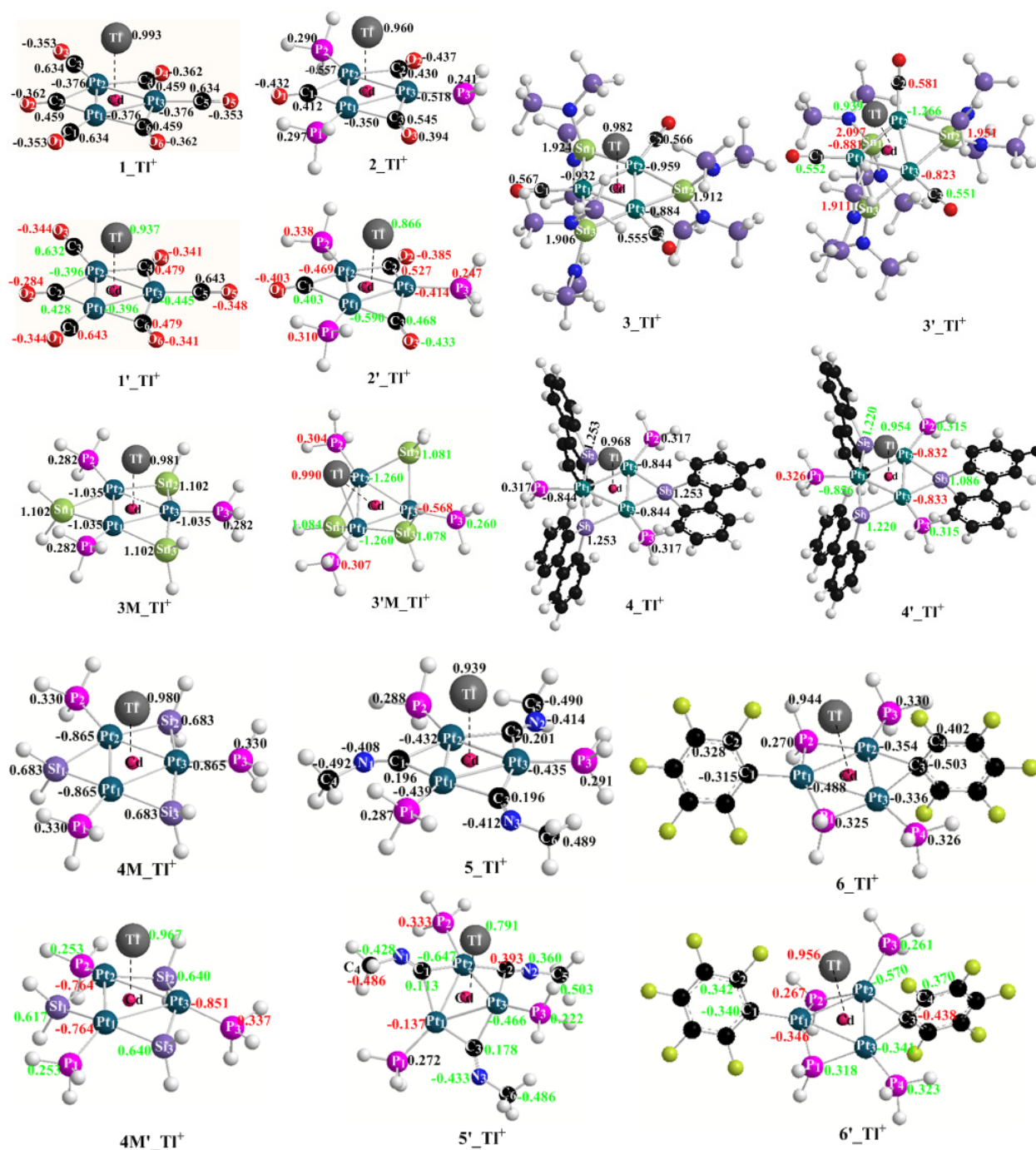
Σχήμα Π1 Φορτία NBO για την θεμελιώδη, S_0 και την τριπλή πρώτη διεγερμένη κατάσταση, T_1 των clusters **1**, **2**, **3** και **3M** στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) $\cup$ 6-31G(d,p)(E) (οι τονισμένοι αριθμοί αναφέρονται στην κατάσταση T_1).



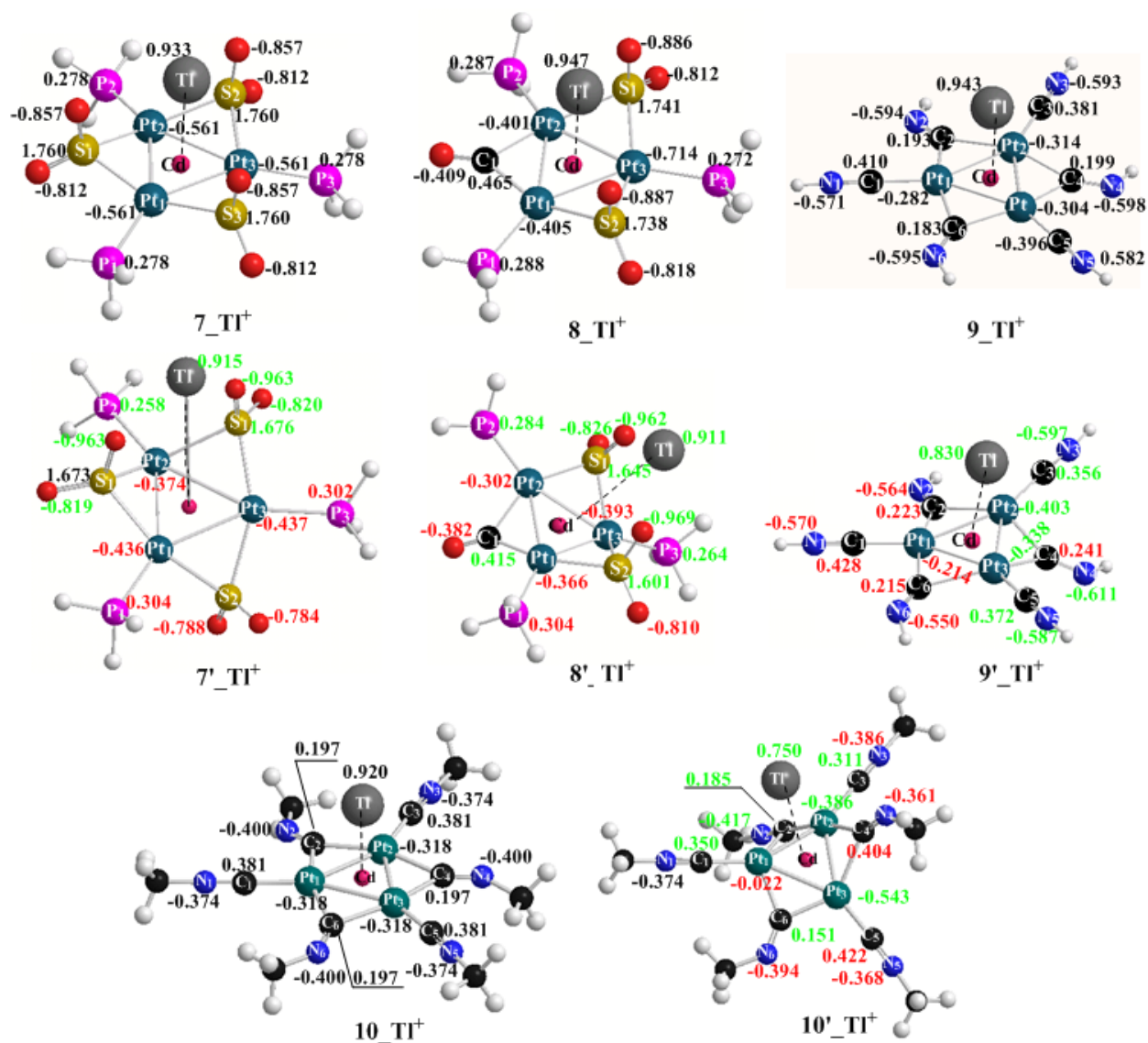
Σχήμα Π2 Φορτία NBO για την θεμελιώδη, S_0 και την τριπλή πρώτη διεγερμένη κατάσταση, T_1 των clusters **4**, **4M**, **5** και **6** στο επίπεδο B3LYP/LANLTZ(f)(Pt) ∪ 6-31G(d,p)(E) (οι τονισμένοι αριθμοί αναφέρονται στην κατάσταση T_1).



Σχήμα Π3 Φορτία NBO για την θεμελιώδη, S_0 και την τριπλή πρώτη διεγερμένη κατάσταση, T_1 των clusters 7, 8, 9 και 10 στο επίπεδο B3LYP/LANLTZ(f)(Pt) $\cup$ 6-31G(d,p)(E) (οι τονισμένοι αριθμοί αναφέρονται στην κατάσταση T_1).



Σχήμα Π4 Φορτία NBO για την θεμελιώδη, S_0 και την τριπλή πρώτη διεγερμένη κατάσταση, T_1 των clusters 1_Tl , 2_Tl , 3_Tl , $3M_Tl$, 4_Tl , 5_Tl και 6_Tl στο επίπεδο B3LYP/LANLTZ(f)(Pt) ∪ 6-31G(d,p)(E) (οι τονισμένοι αριθμοί αναφέρονται στην κατάσταση T_1).



Σχήμα Π5 Φορτία NBO για την θεμελιώδη, S_0 και την τριπλή πρώτη διεγερμένη κατάσταση, T_1 των clusters **7_Tl**, **8_Tl**, **9_Tl**, και **10_Tl** στο επίπεδο B3LYP/LANL2TZ(f)(Pt) ∪ 6-31G(d,p)(E) (οι τονισμένοι αριθμοί αναφέρονται στην κατάσταση T_1).

